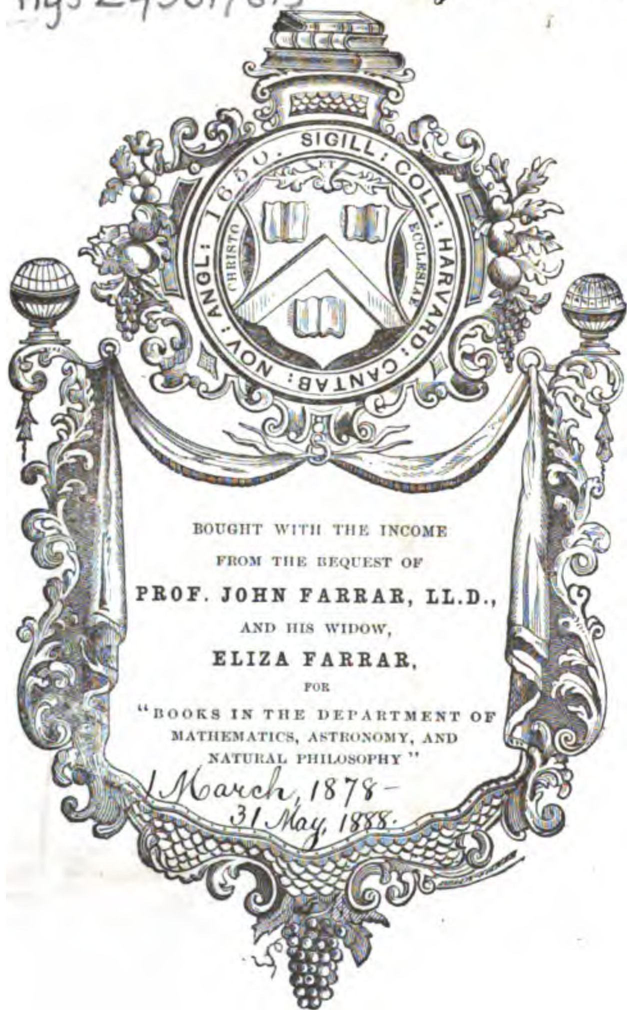

SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE

ANKÜNDIGUNG.

Bei der Bearbeitung dieses Handbuches hat sich der Verfasser die Aufgabe gestellt, das gesammte Gebiet der mechanischen Wärmetheorie, das experimentelle sowohl als das theoretische, und die Anwendungen derselben in den übrigen exacten Naturwissenschaften zu umfassen. Die technischen Anwendungen sind ausgeschlossen, da diese in den Werken Zeuner's und Grashof's bereits eine treffliche Behandlung gefunden haben.

Das Buch soll dem lehrenden und forschenden Fachmanne als Handbuch, den Studirenden der exacten Naturwissenschaften als Lehrbuch dienen.

Durch Berücksichtigung möglichst aller wichtigen Arbeiten des In- und Auslandes ist eine thunlichste Vollständigkeit angestrebt worden; das Buch soll jedoch das Studium der Originalarbeiten nicht überflüssig machen, es zeigt vielmehr deren Stellung im Gesammtorganismus der Wissenschaft und giebt ihre Resultate in systematischer Anordnung. Durch eine möglichst umfängliche Anführung der Quellen hofft der Verfasser seinen Fachgenossen, zumal bei einschläglichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen und bei Vorbereitung der Collegien behülflich sein zu können.

Die Darstellung ist so gewählt, dass auch weniger Geübte, wenn dieselben nur einen Cursus der Differential- und Integralrechnung und die Einleitung in die höhere Mechanik, sowie Experimental-Physik und -Chemie gehört haben, den Auseinandersetzungen zu folgen im Stande sein werden.

Mit Beginn des zweiten Bandes hat sich der Verfasser von dem Verdet'schen Buche: „Théorie mécanique de la chaleur", dessen Bearbeitung in der ersten Lieferung des ersten Bandes angestrebt worden war, vollständig emancipirt. Die Fülle des zumal im zweiten Bande zu berücksichtigenden Materiales rührt vorzugsweise aus der allerneuesten Zeit her; seit dem Erscheinen des Verdet'schen Werkes sind in diesen Gebieten die Gesichtspunkte daher so wesentlich verschoben worden, dass es unmöglich erschien, sich noch ferner in irgend welcher Weise an diese sonst so treffliche Arbeit anzulehnen. — Die vorliegende Lieferung enthält die kinetische Gastheorie und den grösseren Theil der Thermochemie. Die zweite Lieferung des zweiten Bandes (und vorletzte des ganzen Werkes) bringt den Abschluss der Thermochemie nebst einem Anhang über Explosivkörper und deren Anwendung in den Gaskraftmaschinen und Feuerwaffen, hierauf die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie in der Elektricitätslehre.

HANDBUCH

DER

MECHANISCHEN

WÄRMETHEORIE.

ANKÜNDIGUNG.

Bei der Bearbeitung dieses Handbuches hat sich der Verfasser die Aufgabe gestellt, das gesammte Gebiet der mechanischen Wärmetheorie, das experimentelle sowohl als das theoretische, und die Anwendungen derselben in den übrigen exacten Naturwissenschaften zu umfassen. Die technischen Anwendungen sind ausgeschlossen, da diese in den Werken Zeuner's und Grashof's bereits eine treffliche Behandlung gefunden haben.

Das Buch soll dem lehrenden und forschenden Fachmanne als Handbuch, den Studirenden der exacten Naturwissenschaften als Lehrbuch dienen.

Durch Berücksichtigung möglichst aller wichtigen Arbeiten des In- und Auslandes ist eine thunlichste Vollständigkeit angestrebt worden; das Buch soll jedoch das Studium der Originalarbeiten nicht überflüssig machen, es zeigt vielmehr deren Stellung im Gesammtorganismus der Wissenschaft und giebt ihre Resultate in systematischer Anordnung. Durch eine möglichst umfängliche Anführung der Quellen hofft der Verfasser seinen Fachgenossen, zumal bei einschläglichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen und bei Vorbereitung der Collegien behülflich sein zu können.

Die Darstellung ist so gewählt, dass auch weniger Geübte, wenn dieselben nur einen Cursus der Differential- und Integralrechnung und die Einleitung in die höhere Mechanik, sowie Experimental-Physik und -Chemie gehört haben, den Auseinandersetzungen zu folgen im Stande sein werden.

Mit Beginn des zweiten Bandes hat sich der Verfasser von dem Verdet'schen Buche: „Théorie mécanique de la chaleur", dessen Bearbeitung in der ersten Lieferung des ersten Bandes angestrebt worden war, vollständig emancipirt. Die Fülle des zumal im zweiten Bande zu berücksichtigenden Materiales rührt vorzugsweise aus der allerneuesten Zeit her; seit dem Erscheinen des Verdet'schen Werkes sind in diesen Gebieten die Gesichtspunkte daher so wesentlich verschoben worden, dass es unmöglich erschien, sich noch ferner in irgend welcher Weise an diese sonst so treffliche Arbeit anzulehnen. — Die vorliegende Lieferung enthält die kinetische Gastheorie und den grösseren Theil der Thermochemie. Die zweite Lieferung des zweiten Bandes (und vorletzte des ganzen Werkes) bringt den Abschluss der Thermochemie nebst einem Anhang über Explosivkörper und deren Anwendung in den Gaskraftmaschinen und Feuerwaffen, hierauf die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie in der Elektricitätslehre.

HANDBUCH

DER

MECHANISCHEN

WÄRMETHEORIE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

HANDBUCH

DER

MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE.

VON

DR. RICHARD RÜHLMANN,
Professor am Königl. Gymnasium zu Chemnitz.

ZWEITER BAND.

MIT 68 EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1885.

VORREDE ZUM ZWEITEN BANDE.

Im ersten Bande dieses Werkes sind die Grundlagen der mechanischen Wärmetheorie im engeren Sinne erledigt worden. Es wurden dort diejenigen theoretischen Betrachtungen und experimentellen Untersuchungen zusammengestellt, welche sich auf die beiden Hauptsätze und die aus denselben hervorgehenden Gleichungen, sowie auf die Anwendungen derselben in der eigentlichen Wärmelehre beziehen. Der zweite Band ist hauptsächlich den Anwendungen der Thermodynamik auf andere Theile der Physik, sowie verwandte Disciplinen gewidmet. Vorher wird jedoch derjenige Theil unserer Wissenschaft behandelt, welchen wir heute unter dem Namen kinetische Atomistik zusammenfassen.

Während die Betrachtungen des ersten Bandes ganz unabhängig davon sind, welche besonderen Vorstellungen man sich von dem Wesen der Wärme macht, und nur auf der Thatsache beruhen, dass die Wärme eine Form der Energie ist, so beschäftigt sich die kinetische Atomistik mit den Folgerungen, auf welche die besondere Annahme führt, dass die Körper eine moleculare Zusammensetzung besitzen, und dass das Wesen der Wärme in eigenthümlichen Bewegungszuständen der kleinsten Theile der Materie zu suchen sei. Ein längerer Abschnitt beschäftigt sich alsdann mit den Anwendungen der eigenthümlichen Betrachtungsweise, durch welche die mechanische Wärmetheorie charakterisirt wird, auf die Chemie. Unter dem Namen Thermochemie sind die Ergebnisse aller wesentlichen hierauf bezüglichen Untersuchungen zusammengestellt. Im

Anschluss hieran findet die Betrachtung der Explosivkörper, sowie die theoretische Behandlung der Vorgänge in den Feuerwaffen ihre Erledigung. Einem weiteren Abschnitte ist die Aufgabe zugewiesen, die Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie in den verschiedenen Theilen der Electricitätslehre zusammenzufassen, da auch hier die Einführung der neuen Betrachtungsweise wesentlich neue Aufschlüsse gegeben hat und zur Zusammenfassung scheinbar weit auseinanderliegender Untersuchungen unter einheitliche Gesichtspunkte Veranlassung geworden ist.

Auch auf dem Gebiete der Meteorologie und Astronomie hat die Anwendung des ersten und zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie ganz neue Zusammenhänge zwischen verschiedenen Erscheinungen aufgedeckt und zu weittragenden theoretischen Speculationen Veranlassung gegeben. Diese Betrachtungen werden, insoweit sie auf wohlbegründetem physikalischem Boden stehen, im vorletzten Abschnitte besprochen.

Der letzte Abschnitt ist der Geschichte der mechanischen Wärmetheorie von ihren ersten Anfängen bis auf unsere Zeit gewidmet. Die Besprechung der neuesten Leistungen auf diesem Gebiete und ihrer Bedeutung für die historische Entwickelung der ganzen Disciplin hat Gelegenheit gegeben auf manche Ergänzungen hinzuweisen, welche sich durch neuere Arbeiten zu einzelnen Capiteln der früher erschienenen Abschnitte nothwendig gemacht haben.

Der Verfasser ist bemüht gewesen, sowohl die experimentellen Grundlagen, als auch das theoretische Material der mechanischen Wärmetheorie mit thunlichster Vollständigkeit zu sammeln, kritisch zu sichten und nach einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen. Obgleich eine absolute Vollständigkeit bei einem ersten derartigen Versuche, für welchen zumeist wenig oder gar keine Vorarbeiten vorhanden waren, nicht zu erreichen gewesen ist, so haben sich aus der Zusammenstellung des Materials doch vielfach neue Gesichtspunkte und dadurch Anregungen zu weiteren Betrachtungen ergeben, welche dem sachkundigen Leser nicht entgehen werden. Es war die Aufgabe dieser bescheidenen Arbeit, den derzeitigen Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie in einer Form darzustellen, welche es möglich macht, der weiteren Entwickelung dieser Wissenschaft mit Verständniss zu folgen. Für

solche, welche sich mit eingehenden Specialuntersuchungen beschäftigen wollen, finden sich in den zahlreichen Citaten die Nachweise der Quellen, aus welchen der Verfasser geschöpft hat. Auf die mathematische Theorie wurde nur da ins Einzelne eingegangen, wo dieselbe mit der mechanischen Wärmetheorie als rein physikalische Disciplin im Zusammenhange war, dagegen wurden solche Betrachtungen, welche fast ausschliesslich der reinen Mechanik oder den rein mathematischen Theilen der Electricitätslehre angehören, nicht aufgenommen, auch wenn sie durch Betrachtungen veranlasst worden waren, welche innerhalb des von uns behandelten Ideenkreises liegen.

Besondere Schwierigkeiten bot die Darstellung der Geschichte der mechanischen Wärmetheorie, weil es galt, nicht nur die Zeitpunkte festzustellen, zu welchen ein neuer Gedanke zuerst richtig ausgesprochen oder eine physikalische Thatsache aufgefunden worden war, sondern weil es für eine historische Darstellung von viel grösserer Wichtigkeit erschien, nachzuweisen, von wann an und in welcher Weise das Neue auf die Weiterentwickelung der Gesammtwissenschaft wirklich Einfluss gewonnen hatte. Der Verfasser ist gewissenhaft bemüht gewesen, strenge Objectivität zu bewahren, zumal auch jede nationale Empfindlichkeit darüber zu unterdrücken, dass man im Auslande hier und da versucht hat, Entdeckungen zu reclamiren, welche zweifellos auf deutschem Boden ihren Ursprung haben. Eine sorgsame Prüfung des Sachverhaltes hat gezeigt, dass der Antheil unseres Volkes an der Schöpfung und Ausbildung der mechanischen Wärmetheorie so gross ist, dass wir nicht nothwendig haben, mit Anderen neidisch um Kleinigkeiten zu rechten.

Möge es der nunmehr vollendeten bescheidenen Arbeit gelingen, zu zeigen, welchen maassgebenden Einfluss die eigenthümliche Methode, die in dem ersten und zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie enthalten ist, auf die Betrachtungsweise aller exacten Naturwissenschaften bereits gewonnen hat.

Freundliche Leser und nachsichtige Beurtheiler des anspruchslosen Werkes wollen die lange Verzögerung des Abschlusses der Arbeit damit gütigst entschuldigen, dass nicht nur das Sammeln und Sichten des Materials nicht leicht und vielfach mit langen Aufenthalten verknüpft war, sondern dass die Arbeitskraft des Ver-

fassers nicht nur durch eine anstrengende Berufsthätigkeit, sondern auch durch einige andere inzwischen erfolgte Publicationen, zu welchen ihn Pflichten der Pietät nöthigten, vielfach anderweit in Anspruch genommen war.

Wenn ich zum Schluss um freundliche Aufnahme der Arbeit bitte, ist es mir gleichzeitig herzliches Bedürfniss, allen denjenigen Dank zu sagen, welche mich durch gütige Zusendung ihrer Abhandlungen und durch freundliche Auskünfte und mit ihrem Rathe unterstützt haben.

Insbesondere fühle ich mich auch meinen verehrten Collegen, den Herren Gymnasialoberlehrern H. Hübschmann und Dr. Estel, zu grossem Danke verpflichtet, welche mir unermüdlich bei den zeitraubenden Correcturen beistanden.

Chemnitz, im September 1885.

Richard Rühlmann.

INHALTSVERZEICHNISS

DES

ZWEITEN BANDES.

I. Die Moleculartheorie der Wärme.

A. Allgemeines über die Molecularconstitution der Körper.

B. Geschichtliches über die Moleculartheorie, im Besonderen über die der Gase.

C. Die moderne Gastheorie in den Auffassungen von Clausius und Maxwell.

II. Thermochemie.

C. Die Dissociationserscheinungen.

D. Die Explosivkörper.

E. Die Anwendung explosiver Gasgemische zum Betriebe von Wärmemaschinen. (Physikalische Theorie der Gasmaschinen.)

Anhang.

F. Ueber die Verwendung des Dampfes zur Fortschleuderung von Geschossen.

III. Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie auf die electrischen Erscheinungen.

A. Einleitung.

B. Bestätigungen im Gebiete der Reibungselectricität.

C. Wärmeentwickelung durch den galvanischen Strom.

D. Induction.

E. Die mechanische Theorie der electrochemischen Erscheinungen.

IV. Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie auf Probleme der Meteorologie und Astronomie.

V. Die Geschichte der mechanischen Wärmetheorie.

HANDBUCH

DER

MECHANISCHEN

WÄRMETHEORIE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

HANDBUCH

DER

MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE.

BEARBEITET

VON

Dr. RICHARD RÜHLMANN,
Professor am Königlichen Gymnasium zu Chemnitz.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

ZWEITER BAND.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1878.

I.

DIE MOLECULARTHEORIE DER WÄRME.

A. Allgemeines über die Molecularconstitution der Körper.

1. Die Grundformeln der mechanischen Wärmetheorie sind unabhängig von den Hypothesen über die Molecularconstitution.

Alle Formeln, auf welchen die gesammte mechanische Wärmetheorie beruht, sind entwickelt worden, ohne dass wir an irgend einer Stelle genöthigt waren, besondere Voraussetzungen über den Bau der Körper oder über das Wesen der Bewegung, welche wir Wärme nennen, zu Grunde zu legen. Die sämmtlichen Formeln würden ebensowohl gültig sein, wenn wir eine continuirliche Raumerfüllung durch die Materie angenommen hätten, als dieselben gültig sein würden, wenn wir das Wesen der Wärme in Bewegungserscheinungen der aus discreten Atomen aufgebauten Körperwelt suchen. Es soll jedoch nicht geleugnet werden, dass die Annahme räumlich getrennter Molecüle, abgesehen davon, dass die Chemie eine solche Anschauung gar nicht entbehren kann, viel besser dazu geeignet erscheint, die mathematischen Formeln der Theorie in ungezwungener Weise physikalisch zu interpretiren, als dies im anderen Falle möglich sein würde.

Dieser Thatsache ist es auch zuzuschreiben, dass wir bereits an mehreren Stellen einen atomistischen Aufbau der Körper in Betracht gezogen haben, wenn es sich darum handelte den Mechanismus eines physikalischen Vorganges oder den Inhalt eines mathematischen Ausdruckes dem Verständnisse näher zu führen.

Der gesammte erste bis jetzt von uns behandelte Theil der mechanischen Wärmetheorie beruht auf den Principien der Constanz der Energie und der damit zusammenhängenden Aequivalenz der Energieformen (Aequivalenz von Arbeit und Wärme) und dem Clausius'schen Grundsatze, dass Wärme nie von selbst von einer Wärmequelle niederer Temperatur zu einer Wärmequelle höherer Temperatur übergehen könne.

Insoweit diese Sätze ohne Bedenken als richtig zugegeben werden können, besitzt daher der vorhergehende Theil einen erheblichen Grad von Sicherheit, den man dem nun folgenden Theile, der Moleculartheorie, nicht in gleicher Weise zugestehen kann, weil diese Theorie auf einer Anzahl zum Theil völlig hypothetischer Voraussetzungen beruht.

Bezüglich der Grundlagen der Moleculartheorie sind auch verschiedene Schriftsteller von wesentlich verschiedenen Anschauungen ausgegangen.

Die grössere oder geringere Wahrscheinlichkeit der zu Grunde gelegten Annahme kann lediglich darnach beurtheilt werden, inwieweit die aus diesen Hypothesen entwickelte Theorie im Stande ist, die Einzelheiten der Erscheinungen in genügender Weise zu erklären. Da nun aber die Ausbildung einer Theorie so wesentlich von der mathematischen Geschicklichkeit derer abhängt, die sich mit ihrer Verfolgung beschäftigen, so ist man zur Zeit noch kaum im Stande, über den Werth oder Unwerth der verschiedenen atomistischen Hypothesen ein einigermaassen zuverlässiges Urtheil abzugeben.

Eine besondere Schwierigkeit ist der physikalischen Atomistik dadurch erwachsen, dass man sich genöthigt gesehen hat, um die Erscheinungen der strahlenden Energie, besonders des Lichtes und der strahlenden Wärme zu erklären, die Existenz eines besonderen imponderabelen Mediums, des Aethers, anzunehmen.

Die Betrachtungen, auf die man in der Moleculartheorie der Wärme geführt worden ist, haben bisher keine besondere Rücksichtnahme auf diese räthselhafte Substanz unbedingt gefordert, wir wollen daher den Aether bis auf Weiteres ganz ausser Betracht lassen und uns nicht entscheiden, ob wir, wenn von Atomen die Rede ist, darunter kleinste, auf keine Weise weiter zerlegbare Körpertheilchen allein oder diese sammt den sie umgebenden Hüllen von Aetheratomen (Dynamiden) meinen. Molecüle aber wollen wir immer Systeme nennen, welche aus mehr als einem Atome bestehen.

2. Die Fundamentalannahmen der Moleculartheorie.

Ganz abgesehen von den Wärmeerscheinungen haben die Chemie, und ebenso die allgemeinen physikalischen Eigenschaften der Körper darauf geführt, anzunehmen, dass die Materie den von ihr eingenommenen Raum nicht continuirlich erfülle, sondern dass vielmehr jeder Körper als ein

Aggregat von sehr vielen ausserordentlich kleinen, materiellen Theilchen anzusehen sei, welche sich im Allgemeinen gar nicht oder höchstens in ausserordentlich wenigen Punkten berühren, und welche verschiedene Lagen gegen einander annehmen können.

Man muss ferner voraussetzen, dass ausser der gegenseitigen Anziehung der Theilchen nach dem allgemeinen Gravitationsgesetze noch andere besondere Kräfte zwischen den kleinsten Körpertheilchen wirksam sind, welche zwar ebenfalls dem Producte der Masse proportional, aber nach einer anderen noch unbekannten Function vom Abstande der kleinsten Theilchen abhängig sind.

Wenn auch diese Wirkungsgesetze der Molecularkräfte noch unbekannt sind und vielleicht überhaupt nie vollkommen bekannt werden, so hat man in der Wärmelehre doch bis jetzt keine Veranlassung gehabt, von der Grundannahme abzugehen, dass:

Jeder Körper als ein Newton'sches System angesehen werden könne (man sehe Bd. 1, Abschn. I, B, 9, S. 152), d. h., dass die zwischen den kleinsten Theilen wirksamen Kräfte lediglich Functionen des Abstandes derselben sind.

Die chemischen Vorgänge nöthigen zu der weiteren Annahme, dass die Körper zunächst aus Molecülen und diese wiederum aus grösseren oder geringeren Zahlen von nicht weiter theilbaren Atomen bestehen.

Am häufigsten kommt übrigens der Fall vor, dass die Molecüle wiederum zu mehrfachen Molecülen zusammentreten, so dass diese mehrfachen Molecüle zwar in gewissem Sinne als Einheiten auftreten, dass aber die Atome jedes einfacheren oder Partialmolecüles einen innigeren Zusammenhang unter einander als mit den Atomen der übrigen Partialmolecüle besitzen.

Manche Erscheinungen, insbesondere die verschiedenen Zustände, in welchen dieselben einfachen oder zusammengesetzten Substanzen unter verschiedenen Umständen auftreten können (Allotropie, Dimorphismus, Isomerie und Aehnliches), deutet ferner darauf hin, dass auch die unter sich gleichartigen Molecüle in verschiedenen Zahlenverhältnissen und in verschiedenen relativen Lagen zu zusammengesetzten Molecülen sich gruppiren können. Auch die verschiedenen Aggregatformen desselben Körpers lassen sich durch ähnliche Vorstellungen erklären.

3. Ueber die Molecularbewegungen.

Die Wärmeerscheinungen werden jetzt fast allgemein als Aeusserungen der Bewegungen der Molecüle angesehen, aus denen die Körper bestehen [1]).

---

[1]) Einzelne hervorragende Gelehrte haben zwar das Wesen der Wärme in Bewegungen der Atome des in den Körpern enthaltenen Aethers gesucht, da aber aus an-

Es können fortschreitende, rotirende oder oscillirende Bewegungen der Molecüle als Ganzes oder mehrere dieser Formen gleichzeitig vorhanden sein; ebensowohl können dann aber auch relative (dann aber nur periodische) Lagenänderungen der einzelnen Atome oder Atomgruppen in den Molecülen stattfinden. Beide Arten von Bewegungen wollen wir unter dem Namen innere Bewegungen zusammenfassen, im Gegensatze zu den Bewegungen, welche die Körper als Ganze oder merklich endliche Körpertheile vollziehen können. Man wird daher auch in diesem Sinne die Energie der inneren und äusseren Bewegung oder innere und äussere kinetische Energie zu unterscheiden haben.

Alle diese Bewegungen werden, wenn es sich um einen bestimmt definirten Zustand und nicht um stürmische Uebergänge aus einem Zustande in einen anderen handelt, nach der von Clausius eingeführten Bezeichnungsweise als stationäre Bewegungen anzusehen sein. Stationär ist der Bewegungszustand der Molecüle eines Körpers aber dann, wenn 1. die einzelnen Punkte nicht sich immer weiter von ihren Anfangsstellungen entfernen und 2. die Geschwindigkeiten nicht fortwährend in demselben Sinne wachsen. Die Molecüle bewegen sich in diesem Falle vielmehr innerhalb eines gewissen Raumes und die Geschwindigkeiten schwanken nur zwischen gewissen Grenzen.

Alsdann nennt man die Summe der Mittelwerthe der lebendigen Kraft der Molecüle eines Körpers die innere kinetische Energie desselben in dem gegebenen Zustande. Da voraussichtlich nach dem Gesetze der grossen Zahlen bei einer über alle Begriffe grossen Anzahl von Molecülen, wie wir dieselben in jedem Körper annehmen müssen, vorausgesetzt werden kann, dass, bis auf unmessbare Differenzen, alle Geschwindigkeitsquadrate, welche innerhalb der Grenze vorkommen können, auftreten, so kann man sich all diese Geschwindigkeiten nach ihrer Grösse in Gruppen getheilt denken und kann dann annehmen, dass die Anzahlen der in einer Gruppe enthaltenen Geschwindigkeiten den Zeiten proportional sind, während welcher durchschnittlich die Geschwindigkeit eines einzelnen Molecüls sich bei constantem Wärmezustande innerhalb derselben Grössengrenzen wie in der Gruppe befindet.

Mit Rücksicht auf diese allen Gesetzen der Wahrscheinlichkeit durchaus entsprechende Annahme wird man auch sagen können:

---

deren Gründen die Masse des Aethers im Vergleich zur Masse der Körperatome als verschwindend klein angesehen werden muss, so ist es schwer verständlich, auf welche Weise dann die unter Umständen ausserordentlich bedeutenden Quantitäten lebendiger Kraft bei einer so geringen Masse erklärt werden solle. Auch empfiehlt es sich, in Anbetracht der vielen Bedenken, welche sich auch sonst bei genauerer Verfolgung der Aetherhypothese überhaupt aufdrängen, wenn irgend möglich von diesem räthselhaften Erklärungshülfsmittel abzusehen. Wir werden im Nachstehenden der vorzugsweise von Clausius vertretenen Anschauung folgen, dass die Wärme in der lebendigen Kraft der Körperatome zu suchen sei.

Die innere kinetische Energie eines Körpers ist in jedem Augenblicke gleich der Summe der lebendigen Kräfte der stationären Bewegungen seiner Molecüle.

Die gesammte kinetische Energie eines Körpers ist nach den Betrachtungen, welche früher (Bd. I, I, B, 23 bis 28, S. 161 bis 165) angestellt worden sind, gleich der Summe aus seiner äusseren und inneren kinetischen Energie.

4. Die mittlere Gruppirung der Molecüle; Disgregation; Entropie.

Bei allen stationären Bewegungen wird auch, so lange die Bewegungsart der Molecüle und ihr Bestand ungeändert bleiben, die mittlere Gruppirung aller Molecüle dieselbe bleiben. Zwar werden in einen gegebenen Raum fortwährend Molecüle eintreten, welche unmittelbar vorher ausserhalb desselben gelegen waren, dafür aber werden in dem nämlichen Zeitabschnitte immer so nahezu gleichviel Molecüle auch wieder austreten, dass die hierdurch etwa entstehenden Differenzen der in dem Raume vorhandenen Anzahl von Molecülen und ebenso ihr mittlerer Abstand immer als ungeändert angesehen werden kann.

Bei Aenderungen des Aggregatzustandes, welche doch meist bei constanter Temperatur erfolgen, ändert sich wahrscheinlich die Bewegungsart der Molecüle oder der Bestand der zusammengesetzten Molecüle, mit der eine Aenderung der mittleren lebendigen Kraft nicht nothwendig verknüpft zu sein braucht.

Die hierbei aufgewendete Energie geht alsdann in potentielle innere Energie über.

Es kann jedoch auch durch eine blosse Aenderung der Anordnung der Molecüle der mittlere Bewegungszustand derselben geändert werden, alsdann geht innere potentielle Energie in innere kinetische Energie über.

Jedenfalls geht aus dem soeben Gesagten, was sich noch nach vielen Richtungen hin weiter ausführen liesse, hervor, dass die mittlere Gruppirung der Molecüle und der Atome in den Molecülen einen wesentlichen Theil der inneren potentiellen Energie der Körper ausmacht, und so lange man die Beziehung des Körpers zu anderen Körpern nicht ändert, nur um eine Constante von derselben verschieden sein wird.

Die Energiemenge, welche aufgewendet werden muss, um eine mittlere innere Anordnung der Molecüle in eine bestimmte andere überzuführen, ist der Zuwachs der inneren potentiellen Energie beim Uebergange aus dem einen in den anderen Zustand.

Die Summe aus der inneren kinetischen und der inneren potentiellen Energie eines Körpers nennen wir, übereinstimmend mit Clausius, die „innere Energie“, oder vollständiger: „gesammte innere Energie“ derselben. Kirchhoff nennt diese Grösse „Wirkungsfunction“,

Thomson gebraucht dafür den Ausdruck: „mechanical energy", Zeuner bezeichnet dieselbe mit dem Namen: „innere Arbeit".

Die gesammte innere Energie eines Körpers ist schon früher von uns mit U bezeichnet worden, dieselbe ist nach dem eben Erwähnten:

$$U = \mathfrak{Z}_i + \mathfrak{T}_i, \quad \ldots\ldots \quad 1)$$

wenn man unter $\mathfrak{Z}_i$ die innere potentielle und unter $\mathfrak{T}_i$ die innere kinetische Energie eines Körpers versteht.

Betrachten wir eine umkehrbare Zustandsänderung eines Körpers, so wird zwar während dieses Processes die Anordnung der Molecüle und auch ihr mittlerer Bewegungszustand sich fortwährend ändern, trotzdem aber schliesst der Begriff der Umkehrbarkeit die Voraussetzung in sich ein, dass in jedem betrachteten Moment der Bewegungszustand der Molecüle als stationär angesehen werden kann. Die zu dieser Zustandsänderung aufgewendete Wärme bezeichnen wir mit Q, alsdann ist (man sehe Bd. 1, II, C, 25, S. 216):

$$J \,.\, Q = U + S \quad \ldots\ldots \quad 2)$$

wobei S die Aenderung der äusseren Energie bezeichnet.

Setzt man hierin den Werth von U ein, so ergiebt sich:

$$J \,.\, Q = \mathfrak{Z}_i + \mathfrak{T}_i + S \quad \ldots\ldots \quad 3)$$

Die potentielle innere Energie eines chemisch bestimmten Körpers wird ein Maximum erreichen, wenn die Molecüle desselben so weit aus einander gerückt worden sind, dass ihre gegenseitigen Wirkungen als verschwindend angesehen werden können; wir wissen, dass dieser Fall eintritt, wenn eine Substanz soweit verdünnt worden ist, dass dieselbe ein Gas geworden ist, welches sich nicht mehr merklich von einem vollkommenen Gase unterscheidet.

Den negativen Werth der Quantität, um welchen sich die augenblickliche innere potentielle Energie von diesem Maximalwerthe unterscheidet, wollen wir als Maass für die innere potentielle Energie benutzen. Diese Grösse kann uns gleichzeitig als Maass für die innere potentielle Energie einer gegebenen Gruppirung der Molecüle dienen und damit als mathematisch ausdrückbarer Werth für eine Gruppirung der Molecüle selbst.

Den Grad der Zertheilung des Körpers nennt Clausius [1]) Disgregation und wir wollen diese Bezeichnungsweise für das Folgende annehmen. Da durch die Wärme das Volumen der Körper im Allgemeinen vergrössert wird, die Molecüle bei zunehmender Temperatur also aus einander rücken, durch weitere Zuführung von Wärme allmälig alle Körper in den flüssigen, respective in den gasigen Zustand übergehen, die mehrfachen Molecüle also wahrscheinlich in gleichartige einfachere Molecüle zerfällt werden, so kann man auch sagen: in fast allen Fällen wird durch Zu-

1) Abhandlungen Bd. 1, S. 248.

führung von Wärme zu einem Körper dessen Disgregation vermehrt.

Zu einem mathematischen Ausdrucke für die Grösse der Disgregation gelangte Clausius dadurch, dass er von dem Beispiele eines vollkommenen Gases ausging. Bei einem Gase ist bei gegebenem Volumen der Zertheilungsgrad so gross als möglich und kann sich weiter nur noch mit dem Volumen ändern. Bezeichnen nun, wie üblich, p, v und T Druck, specifisches Volumen und absolute Temperatur, so ist bei einem Gase:

$$p \cdot v = R \cdot T.$$

Bei einem Gase aber ist $d\mathfrak{Z}_i = 0$ und:

$$dS = p \cdot dv = R \cdot \frac{dv}{v} \cdot T$$

oder:

$$dS = T \cdot d\,(R \cdot lognat\ v) \quad \ldots \ldots \ldots \quad 4)$$

Bei einem Gase aber wächst die Zertheilung in demselben Verhältnisse, wie das Volumen, man wird also in diesem Falle die Grösse $R \cdot lognat\ v$ bei einem Gase als Maass der Zertheilung oder als die Disgregation ansehen können.

Analog hierzu definirt nunmehr Clausius die Disgregation Z eines Körpers durch die Gleichung:

$$d\,(S + \mathfrak{Z}_i) = T \cdot dZ \quad \ldots \ldots \ldots \quad 5)$$

Dieselbe sagt uns: Für irgend einen Körper ist die Aenderung der gesammten potentiellen Energie (die Aenderung der inneren und äusseren Arbeit) proportional der absoluten Temperatur und der gleichzeitig stattfindenden Disgregationsänderung [1]).

Wenn man auf dZ reducirt und alsdann integrirt ergiebt sich:

$$Z = Z_0 + \int \frac{d\,(S + \mathfrak{Z}_i)}{T}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad 6)$$

worin Z_0 die Disgregation in dem Zustande bedeutet, auf den sich die untere, Z in dem Zustande, auf den sich die obere Integrationsgrenze bezieht.

Nach dem vorher Bemerkten ist übrigens ohne Weiteres klar, dass durch die mittlere Gruppirung der Molecüle zwar die Grösse Z, nicht aber umgekehrt durch den bekannten Werth der Disgregation auch die mittlere Gruppirung der Molecüle gegeben ist.

---

[1]) Schon früher: Bd. 1, IV, D, 7, S. 446, haben wir an der Hand einer Clausius'schen Abhandlung gezeigt, dass diese Formel, welche dort die Gestalt:

$$\delta L = C \cdot h \cdot dZ$$

hat, eine tiefere Bedeutung hat, als dies nach obigem etwas äusserlich erscheinenden Analogieschlusse der Fall zu sein scheint.

Bei einem Kreisprocesse ist bekanntlich nach dem zweiten Hauptsatze:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

und ebenso ist, da Anfangs- und Endzustand und auch die Disgregation bei Beginn und am Schlusse des Processes dieselbe ist:

$$Z = Z_0;$$

folglich ergiebt sich, wenn man auf Gleichung 3):

$$J \,.\, dQ = d\,(\mathfrak{Z}_i + S) + d\mathfrak{T},$$

Rücksicht nimmt und beachtet, dass danach:

$$J\int \frac{dQ}{T} = Z - Z_0 + \int \frac{d\mathfrak{T}_i}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 7)$$

ist:

$$\int \frac{d\mathfrak{T}_i}{T} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 8)$$

Der Quotient $\frac{d\mathfrak{T}_i}{T}$ ist demnach das vollständige Differential einer Function von Veränderlichen, welche den Wärmezustand bestimmen. Hieraus lassen sich noch einige weitere Schlüsse ableiten. Nimmt man z. B. an, der Wärmezustand sei durch die unabhängigen Variabeln T und x vollständig bestimmt, so ist:

$$d\mathfrak{T}_i = \frac{\partial \mathfrak{T}_i}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial \mathfrak{T}_i}{\partial x} \cdot dx.$$

Wenn aber $\frac{d\mathfrak{T}_i}{T}$ ein vollständiges Differential sein soll, so muss:

$$\frac{\partial\left(\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial \mathfrak{T}_i}{\partial T}\right)}{\partial x} = \frac{\partial\left(\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial \mathfrak{T}_i}{\partial x}\right)}{\partial T}$$

sein.

Differentiirt man aus, so ergiebt sich mit Rücksicht darauf, dass T und x nach Voraussetzung zwei unabhängige Variabele sein sollen:

$$\frac{\partial \mathfrak{T}_i}{\partial x} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 9)$$

Dies ergiebt das Resultat, dass $\mathfrak{T}_i$ von x unabhängig und mithin nur eine Function von T ist, und wir gelangen damit zu dem Satze:

Die innere kinetische Energie eines Körpers ist eine Function der absoluten Temperatur allein und ist durch dieselbe volständig bestimmt; die innere kinetische Energie ist demnach von der Anordnung der Molecüle vollkommen unabhängig.

Setzt man:

$$\frac{d\mathfrak{T}_i}{T} = dY,$$

so ist:

$$Y = Y_0 + \int \frac{d\mathfrak{T}_i}{T}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad 10)$$

wenn man unter Y_0 den speciellen Werth versteht, den Y an der unteren Integrationsgrenze annimmt.

Substituirt man diese Bezeichnungsweise nochmals in 7), so ergiebt sich:

$$J . \int \frac{dQ}{T} = (Y + Z) - (Y_0 + Z_0).$$

Die Summe $Y + Z$ nennt Clausius den Verwandlungsinhalt oder die Entropie[1]) eines Körpers. Man kann also den zweiten Hauptsatz:

$$J . \int \frac{dQ}{T} = 0$$

mit Benutzung dieses Ausdruckes auch in der Form aussprechen:

In einem umkehrbaren Kreisprocesse ist die Aenderung der Entropie gleich Null.

5. Die wahre specifische Wärme; die absolute Temperatur ist proportional der inneren kinetischen Energie.

Bekanntlich ist die specifische Wärme eines Körpers für eine bestimmte gesetzmässige umkehrbare Aenderung des Zustandes eines Körpers definirt durch die Gleichung:

$$c = \frac{dQ}{dT},$$

wobei dQ die unendlich kleine Wärmemenge bedeutet, welche einem Kilogramme der betreffenden Substanz zugefügt werden muss, damit die Temperatur T desselben sich längs der stetigen Curve, welche die gesetzmässige Zustandsänderung graphisch darstellt, um dT zunehme.

Nun ist aber nach 7):

$$J . dQ = T . dZ + d\mathfrak{T}_i;$$

folglich, wenn man beiderseitig mit $\frac{1}{J . dT}$ multiplicirt:

---

[1]) Von ἡ τροπή, die Verwandlung. Man sehe auch Bd. 1, S. 144. Die Engländer nennen Entropie einer Substanz den noch verwandelbaren Theil seiner inneren kinetischen Energie. Man sehe Tait, Sketch of Thermodynamics S. 100.

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{1}{J} \cdot T \cdot \frac{dZ}{dT} + \frac{1}{J} \cdot \frac{d\mathfrak{T}_i}{dT}.$$

Geschieht nun aber die Zustandsänderung ohne Disgregationsänderung, so ist:

$$dZ = 0,$$

und demnach:

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{J} \cdot \frac{d\mathfrak{T}_i}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 11)$$

Diese specifische Wärme C, welche die Unveränderlichkeit der Disgregation voraussetzt, wird nach Rankine[1]) die wahre specifische Wärme genannt.

Die dem Körper unter diesen Verhältnissen mitgetheilte Wärme wird nämlich lediglich zur Aenderung der inneren kinetischen Energie, mithin lediglich zur Aenderung der absoluten Temperatur verwandt, kein Theil der mitgetheilten calorischen Energie geht in äussere Arbeit oder in innere potentielle Energie über, und es ist der Name daher ein ganz glücklich gewählter.

Die Grösse $\mathfrak{T}_i$ ist, wie wir vorhin gefunden haben, unabhängig von der Gruppirung der Molecüle im Körper und ist lediglich eine Function der Temperatur.

Führen wir aber einen Körper bei verschiedenen Temperaturen durch geeignete Volumen- und Druckänderungen in den absoluten Gaszustand über und lassen hiernach bei einer unendlich kleinen Temperaturänderung das Volumen constant, so nimmt, da in diesem Falle $dv = 0$ ist, dZ den Werth Null und somit C den Werth c_v an. c_v, die specifische Wärme bei constantem Volumen, ist aber bei einem vollkommenen Gase eine Constante und wir finden somit den Satz:

Die wahre specifische Wärme einer Substanz ist eine lediglich von der Art des betreffenden Stoffes abhängige Constante, sie ist der Grenzwerth, dem sich die specifische Wärme des Dampfes der Substanz bei constantem Volumen bei fortschreitender Ueberhitzung nähert.

Aus der Gleichung 11):

$$C = \frac{1}{J} \cdot \frac{d\mathfrak{T}_i}{dT}$$

ergiebt sich:

$$d\mathfrak{T}_i = J \,.\, C \,.\, dT,$$

und durch Integration:

$$\mathfrak{T}_i = J \,.\, C \,.\, T + Const. \quad \ldots\ldots\ldots \quad 12)$$

Nimmt man ausserdem die Annahme hinzu, dass beim absoluten

---

[1]) Rankine, On the mechanical action of heat, especially in gases and vapours. Phil. Trans. (1850) Bd. 20, S. 153.

Nullpunkt (d. h. für $T = 0$) die Molecüle eines Körpers sich in Ruhe befinden, d. h. dass:

$$\mathfrak{T}_{i(T=0)} = 0$$

ist, so ergiebt sich:

$$\mathfrak{T}_i = J \,.\, C \,.\, T \quad \ldots\ldots\ldots \quad 13)$$

d. h.: Die absolute Temperatur eines Körpers ist der inneren kinetischen Energie seiner Molecüle direct proportional.

6. Der absolute Nullpunkt kann durch keinen endlichen Process erreicht werden.

Durch die Gleichung 10):

$$Y = Y_0 + \int \frac{d\,\mathfrak{T}_i}{T}$$

haben wir eine Grösse Y definirt, welche mit der Disgregation Z zusammen die Entropie eines Körpers ausmacht. Substituirt man in diese Formel den in 13) für $\mathfrak{T}_i$ gefundenen Werth, so findet man:

$$Y - Y_0 = J \,.\, C \,.\int \frac{d\,T}{T}$$

oder:

$$Y - Y_0 = J \,.\, C \,.\, lognat\, \frac{T}{T_0}\,.$$

Nimmt man nun Zustandsänderungen eines Körpers vor, bei denen die Entropie ungeändert bleibt, so ist:

$$Z - Z_0 = Y_0 - Y = J \,.\, C \,.\, lognat\, \frac{T_0}{T} \quad \ldots\ldots \quad 14)$$

Hieraus folgt, dass wenn T gleich Null werden soll, hierzu eine unendlich grosse Disgregationsvermehrung erforderlich sein würde; da dies aber nicht statthaft ist, so kann man hieraus schliessen, dass es unmöglich sein wird, den absoluten Nullpunkt durch endliche Zustandsänderungen je zu erreichen.

B. Geschichtliches über die Moleculartheorie, im Besonderen über die der Gase.

1. Die ersten Anfänge einer Moleculartheorie der Gase.

Von fast allen Gedanken, welche für die Entwickelung einer Wissenschaft von hervorragender Bedeutung sind, lassen sich bei sorgsamer Revision älterer Arbeiten bereits ziemlich frühe Spuren nachweisen. Jedenfalls sind aber erst diejenigen Gelehrten als die eigentlichen Begründer einer Theorie anzusehen, durch welche ein solcher Gedanke nicht nur selbstständig von Neuem gefunden, sondern auch zum ersten Male mit vollem Bewusstsein als Ausgangspunkt von Untersuchungen verwerthet worden ist, welche einen wesentlichen Fortschritt der Wissenschaft repräsentiren.

Von diesem Gesichtspunkte aus halten wir es zwar für geschichtlich interessant, wenn man uns zeigt, dass schon bei Philosophen und Schriftstellern des classischen Alterthums Ideen zu finden sind, welche mit den Grundlagen unserer heutigen Moleculartheorie verwandt sind, wir halten es aber für vollkommen unberechtigt, wenn man auf Grund solcher historischer Funde die Prioritätsrechte verdienter Forscher zu bestreiten versucht.

Schon Lucrez [1]) wird unter denjenigen angeführt, welche den modernen Anschauungen verwandte Vorstellungen gehegt haben. Die meisten Nachfolgenden, welche sich mit dem Wesen der Wärme beschäftigten, blieben dabei stehen, dass es besondere, von den Körperatomen verschiedene, Atome seien, durch deren Bewegungen die Wirkungen der Wärme hervorgebracht werden; dazu gehören z. B. Euler, Voltaire, Boscovich, Marat. Weniger klar in dieser Beziehung äussern sich Newton und Kant.

Anklänge, welche zum Theil wirklich überraschen durch ihre Aehnlichkeit mit Sätzen, auf denen die heutige Wissenschaft ruht, finden sich dagegen schon bei Gassendi und Descartes [2]).

Zum ersten Male findet sich eine den heutigen Auffassungen sehr nahestehende Moleculartheorie der Gase bei Daniel Bernoulli. Derselbe hat diese Theorie in dem 10. Abschnitte seiner Hydrodynamik [3])

---

[1]) Lucretius, De rerum natura libri sex. Herausgegeben von J. Bernays, Leipzig 1871. S. 36.

[2]) Genaueres hierüber findet man in der äusserst lesenswerthen Schrift von G. Berthold: Rumford und die mechanische Wärmetheorie. Heidelberg 1875, S. 11 u. s. f.

[3]) Hydrodynamica. Strassburg 1738, sect. decim. §. 1, S. 200.

niedergelegt. Allerdings sind seine Anschauungen von seinen Zeitgenossen nicht gewürdigt worden und er selbst scheint sich der Tragweite seiner Auseinandersetzungen kaum bewusst gewesen zu sein.

Er sagt am angegebenen Orte:

Indem[1]) wir jetzt die elastischen Flüssigkeiten betrachten wollen, steht es uns frei, ihnen eine solche Beschaffenheit beizulegen, welche sich in Uebereinstimmung mit allen bisher bekannten Eigenschaften befindet, dass auf diese Weise sogar ein Einblick in die übrigen bisher noch nicht erforschten Eigenschaften gewonnen wird. Die hauptsächlichsten Eigenschaften der elastischen Flüssigkeiten beruhen auf Folgendem: 1) sie haben Schwere, 2) sie breiten sich nach allen Richtungen hin aus, wenn sie nicht eingeschlossen sind, und 3) sie lassen sich anhaltend mehr und mehr zusammenpressen, je mehr die zusammendrückenden Kräfte wachsen. So ist die Luft beschaffen, auf welche hauptsächlich unsere jetzigen Betrachtungen sich erstrecken.

Man denke sich also ein cylindrisches, vertical stehendes Gefäss mit einem beweglichen Deckel darauf, auf welchem ein Gewicht ruht; das Gefäss enthalte sehr kleine Molecüle, welche sich mit der grössten Geschwindigkeit nach allen Richtungen bewegen: auf diese Weise bilden die Molecüle, indem sie gegen den Deckel stossen und letzteren durch ihre beständig wiederholten Stösse tragen, ein elastisches Fluidum, welches sich ausdehnt, wenn das Gewicht entfernt oder verringert wird, welches bei Vermehrung des Gewichtes verdichtet wird, und welches gegen den horizontalen Boden des Gefässes nicht anders gravitirt, als wenn es keine elastische Kraft hätte; mögen nämlich die Molecüle ruhen oder sich bewegen, so verändern sie nicht die Schwere, so dass der Boden sowohl das Gewicht als auch die Elasticität des Fluidums trägt. Ein solches Fluidum also, welches mit den hauptsächlichsten Eigenschaften der elastischen Flüssigkeiten übereinstimmt, wollen wir der Luft substituiren, und auf diese Weise einige Eigenschaften, welche bereits an der Luft entdeckt sind, erklären, und andere noch nicht genug untersuchte erläutern.

Wird das Gewicht des Deckels vermehrt und das Gas comprimirt, so erleidet der Deckel von Seiten des Fluidums auf zweifache Weise einen Widerstand, einmal weil die Zahl der Molecüle im Verhältnisse zu dem Raume, in

[1]) Wir geben dieses Citat nach: Berthold, Rumford und die mechanische Wärmetheorie S. 14.

welchem sie eingeschlossen sind, jetzt eine grössere ist und zweitens weil jedes Molecül jetzt öfters den Stoss wiederholt, der Stoss muss nämlich um so häufiger erfolgen, je näher einander die Molecüle gebracht sind.

Wäre z. B. das Volumen des Gases im Verhältnisse von $1 : s$ vermehrt worden, so ist dann in einem gegebenen Raume eine im Verhältnisse $1 : s$ geringere Anzahl von Molecülen vorhanden, als vorher. Der mittlere Abstand der Molecüle hat dann im Verhältniss von $1 : \sqrt[3]{s}$ zugenommen. Hiervon ausgehend betrachten wir die Anzahl Molecüle, welche in einem bestimmten Zeitabschnitte den Deckel treffen. Die Anzahl der Molecüle, welche in einer gegebenen Fläche enthalten sind, ist umgekehrt proportional dem Quadrate ihres mittleren Abstandes. Die Anzahl der Molecüle, welche gleichzeitig den Deckel treffen, kann also durch $\frac{1}{(\sqrt[3]{s})^2}$ oder durch $\frac{1}{s^{\frac{2}{3}}}$ dargestellt werden, wenn man die Anzahl Molecüle, welche im ursprünglichen Zustande den Deckel gleichzeitig treffen, mit 1 bezeichnet.

Diese Molecüle, welche die Fläche des Deckels treffen, werden zurückgeworfen und werden unmittelbar nachher durch andere Molecüle ersetzt, welche ebenfalls zurückgeworfen werden. Der gesammte Antrieb, welcher dem Deckel mitgetheilt wird, ist aber nicht nur proportional der Anzahl Molecüle, welche gleichzeitig den Deckel treffen, sondern auch proportional der Anzahl von Stössen, welche in der Zeiteinheit erfolgen. Diese letzte Anzahl aber ist dem mittleren Abstande der Mocüle umgekehrt proportional, mag man nun annehmen, dass alle Molecüle, welche in einer sehr dünnen Schicht enthalten sind, nachdem sie an dem Deckel reflectirt worden sind, sich entfernen, um von den Molecülen der folgenden Schicht ersetzt zu werden, wobei alsdann die Zwischenzeit zwischen zwei Stössen proportional dem Zwischenraume zwischen zwei auf einander folgenden Schichten ist, oder mag man annehmen, dass gewisse Molecüle, nachdem sie an dem Deckel abgeprallt sind, an Molecüle der folgenden Schicht antreffen und von diesen nach dem Deckel zurückgeschleudert werden; denn in diesem letzten Falle werden sich zwei Molecüle nicht eher treffen, als bis jedes den halben Zwischenraum zwischen zwei auf einander folgenden Schichten durchlaufen hat, das erste Molecül wird den Deckel erst genau nach der Zeit wieder treffen, welche die Molecüle der zweiten Schicht gebraucht haben würde, um den Deckel zu erreichen. Die Anzahl der Stösse, welche an einer Stelle in der Zeiteinheit erfolgen und also dem mittleren Abstande der Molecüle umgekehrt proportional sein, d. h. der Grösse $\frac{1}{\sqrt[3]{s}}$ proportional sein. Der Gesammtantrieb wird demnach der Grösse:

$$\frac{1}{s^{\frac{2}{3}}} \cdot \frac{1}{s^{\frac{1}{3}}} = \frac{1}{s}$$

proportional sein.

Bezeichnet man nun die Belastung des beweglichen Deckels, als das Volumen des Gases gleich 1 war, mit P, und die neue Belastung, als das Volumen s betrug, mit P', so hat man:

$$P : P' = 1 : \frac{1}{s}$$

oder:

$$P' = \frac{P}{s},$$

und das ist das Mariotte'sche oder Boyle'sche Gesetz.

Weiterhin im §. 6 [1]) fährt Daniel Bernoulli fort:

Die Elasticität der Luft wird indessen nicht nur durch die Condensation vermehrt, sondern auch durch vermehrte Wärme; und da es feststeht, dass die Wärme überall vermehrt wird, wenn die innere Bewegung der Molecüle wächst, so folgt, dass die Vergrösserung der Elasticität der Luft bei constantem Volumen eine heftigere Bewegung in den Molecülen der Luft beweist, was mit unserer Hypothese vollkommen übereinstimmt; es ist nämlich augenscheinlich, dass ein um so grösseres Gewicht erforderlich ist, um die Luft im Cylinder in ihrer Lage zu erhalten, je grösser die Geschwindigkeit ist, mit welcher die Luftmolecüle sich bewegen, ja es ist nicht schwer zu begreifen, dass das Gewicht sich wie das Quadrat jener Geschwindigkeit verhalten wird, da durch die Vergrösserung der Geschwindigkeit sowohl die Zahl als auch die Intensität der Stösse gleichmässig wächst, beide aber für sich dem Gewichte proportional sind.

An einer anderen Stelle [2]) fährt Bernoulli folgendermaassen fort:

Ein Punkt ist nicht zu vernachlässigen, in welchem sich die elastischen Fluida von den nicht elastischen unterscheiden, nämlich darin, dass ein elastisches Fluidum auch im ruhenden Zustande lebendige Kraft besitzt, nicht insofern es gleich anderen bewegten Körpern sich bis zu einer gewissen Höhe erheben kann — eine Ortsbewegung in demselben ziehen wir hier nicht in Betracht —, sondern insofern es durch seine Spannkraft in anderen Körpern, welche Gewicht besitzen, ein solches Aufsteigen

---

[1]) Am angeführten Orte S. 202. Berthold, Rumford und die mechanische Wärmetheorie S. 15.

[2]) Am angegebenen Orte §. 39, S. 228. Berthold, Rumford etc. S. 15.

bewirken kann. Hoffentlich wird es gestattet sein, im Folgenden den Ausdruck: lebendige Kraft, welche einem comprimirten elastischen Körper eingepflanzt ist, zu gebrauchen, wenn man nichts anderes darunter versteht, als den potentiellen Auftrieb, welchen ein elastischer Körper anderen Körpern mittheilen kann, so lange noch nicht seine gesammte elastische Kraft erschöpft ist.

Wenn man selbst glaubt, auf diese geniale Voraussicht der Wahrheit keinen zu grossen Werth legen zu sollen, da nicht immer anzunehmen ist, dass mit den gebrauchten Bezeichnungen auch ganz klare Vorstellungen verknüpft gewesen sind, so wird man doch durch einige Folgerungen dieses Abschnittes der Bernoulli'schen Hydrodynamik ausserordentlich überrascht, weil dieselben fast wörtlich mit Folgerungen unserer heutigen mechanischen Wärmetheorie übereinstimmen, trotzdem, dass zur Zeit von Daniel Bernoulli (geb. 1700, gest. 1782, Hydrodynamica datirt vom Jahre 1738) die Unterscheidung zwischen den Worten „Wärme“ und „Temperatur“ noch nicht klargestellt war und man von den calorimetrischen Messungen von Black und Wilcke (1760) damals noch keine Ahnung hatte. Jedenfalls war Bernoulli mit seinen Ideen nicht nur seiner Zeit, sondern selbst allen den Bestrebungen weit voraus, welche auf dem Gebiete der Erklärung der Wärmeerscheinungen vor der definitiven Feststellung des Princips der Aequivalenz von Wärme und Arbeit durch Rumford (1805) zu verzeichnen sind.

Wenn auch für einen besonderen Fall, so ist es doch der klar ausgesprochene Grundsatz von der Aequivalenz zwischen kinetischer und potentieller Energie, wenn Bernoulli z. B. sagt [1]):

„Jedesmal wenn das Gleichgewicht der Gasmasse gestört wird, ist eine gewisse Menge lebendiger Kraft verfügbar und kann dazu dienen, eine mechanische Leistung hervorzubringen.“

Dem Ausspruche dieses Satzes fügt er viele Beispiele bei, welche deutlich zeigen, dass er die Tragweite desselben begriffen hatte. Um zu zeigen, wie richtig er hierbei den Begriff lebendige Kraft gefasst hatte, genügt es, eine weitere Bemerkung aus seinem Buche anzuführen. Er sagt nämlich in fast prophetischen Worten [2]):

„Ich hege die Ueberzeugung, dass, wenn alle lebendige Kraft, welche in einem Cubikfuss Kohle verborgen ist, auf vortheilhafte Weise zur Bewegung einer Maschine verwandt wird, mehr damit erreicht werden kann, als durch die tägliche Arbeit von acht oder zehn Menschen.“

Solche Gedanken waren dem gesammten Stande naturwissenschaftlicher Erkenntniss jener Zeit zu weit voraus, keiner seiner Zeitgenossen

---

1) A. a. O. S. 233.

2) Die Erfindung der Dampfmaschine kann wohl kaum vor Watt (1769) datirt werden.

erfasste ihre Tragweite und sie blieben daher für die Entwickelung der Wissenschaft unfruchtbar und mussten, um nutzbar zu werden, zu einer viel späteren Epoche, in der sie längst vergessen waren, vollkommen neu entdeckt werden.

2. Die neueren Vorläufer der Gastheorie.

Zu verschiedenen Zeiten wurden Physiker und Chemiker durch ihre Untersuchungen dazu geführt, ähnliche Anschauungen über die Beschaffenheit der elastisch-flüssigen Substanzen aufzustellen, wie die, welche seiner Zeit Daniel Bernoulli entwickelt hatte; jedoch ist erst in neuester Zeit durch Joule, Krönig und Clausius die Klarheit der Anschauungen Bernoulli's wieder erreicht und durch die Letzteren übertroffen worden.

Zunächst ist Le Sage [1]) zu nennen, welcher sich im Jahre 1759 über die Constitution der Gase ungefähr folgendermaassen ausgesprochen hat:

„Die Molecüle eines elastischen Fluidums sind fest und nicht elastisch; die mittlere wechselseitige Entfernung der einander nächsten ist bedeutend grösser als ihr Durchmesser; jedes der Molecüle bewegt sich sehr rasch mit fortschreitender Bewegung, deren Richtungen so mannigfaltig sind, dass sie nach allen Seiten erfolgen. Wenn diese Bewegung durch den Gegenstoss gegen ein anderes Molecül vernichtet oder geschwächt wird, oder durch den Stoss gegen einen groben Körper, so wird sie in demselben Grade erneuert; die Ursache dieser Erneuerung beruht in der Ungleichheit des Stosses der ultramundanen Molecüle auf die gegenüberliegenden Seiten eines und desselben Molecüls. — Wenn diese Molecüle grösser sind als irgend eine der Poren eines ihren Stössen ausgesetzten Körpers, so wird die Summe dieser Stösse auf eine gegebene Fläche während einer gegebenen Zeit, wenn die Geschwindigkeit der Molecüle sich nicht ändert, sich verhalten wie das Dreifache ihrer mittleren wechselseitigen Entfernung, d. h. es wird im geraden Verhältniss zur Dichtigkeit des Fluidums stehen.

Nun giebt aber die Kleinheit jedes Stosses, jeder Distanz der gleichzeitigen Stösse, jedes Zeitintervalles

---

[1]) Pierre Prevost, Deux traités de physique mécanique. Paris 1818, Buch III, Cap. 1, §. 89, S. 124. Man sehe: Berthold, Rumford und die mechanische Wärmetheorie S. 17.

zwischen den auf einander folgenden Stössen, ihrer Summe das Ansehen eines continuirlichen Druckes.

So erhält man ein expansibles und coërcibles Fluidum, dessen Druck der Dichtigkeit proportional sein wird; mit einem Wort: die Luft ist ein elastisches Fluidum, fähig in geschlossenen Gefässen gehalten zu werden, und muss, wenn es den Experimenten des Druckes unterworfen wird, sich dem Mariotte'schen Gesetze gemäss verhalten."

An diese Auseinandersetzungen, welche nicht immer ganz klar sind (ultramundane Molecüle), schliesst Prevost eigene Bemerkungen an, welche zeigen, dass er die Tragweite einer Moleculartheorie der Gase wohl erfasst hatte. Er sagt[1]:

„Von dieser einfachen Constitution leitet man regelrecht das Boyle'sche oder Mariotte'sche Gesetz ab, welches sich auf das Verhältniss zwischen der Elasticität und der Dichtigkeit eines Gases bezieht" und weiterhin[2]: „Das Gewicht eines in einem geschlossenen Gefässe enthaltenen elastischen Fluidums kann nach unserer Theorie nichts sein als die Differenz der Stösse gegen den Boden und gegen den Deckel."

Auch Humphrey Davy (1812) hat sich, worauf in neuerer Zeit F. Mohr aufmerksam gemacht hat, ähnliche Vorstellungen gebildet, wenn er dieselben auch nicht in ihre Consequenzen verfolgt. Er sagt[3]:

„Es scheint möglich, alle Phänomene der Wärme zu erklären, wenn man annimmt, dass bei festen Körpern die Theilchen sich in einem beständigen Zustande der Vibration befinden, dass die Theilchen der heissesten Körper sich mit der grössten Geschwindigkeit und durch die grössten Räume bewegen, dass bei Flüssigkeiten und Gasen neben der vibratorischen Bewegung, welche bei den Gasen als am grössten angenommen werden muss, die Theilchen auch eine Bewegung um ihre Axe haben, welche bei den Gasen ebenfalls als am grössten angenommen werden muss, und dass sie den Raum in geraden Linien durchdringen."

In etwas weniger klarer Form hat späterhin (1821) auch ein englischer Chemiker, Herapath[4], die Grundzüge der Gastheorie aufgestellt.

Eingehender und mit der ihm eigenthümlichen Schärfe hat sich auch Joule[5] (1846) mit demselben Gegenstande beschäftigt, später-

1) A. a. O. second traité, Buch I, §. 3, S. 191.
2) A. a. O. §. 7, S. 197.
3) Elements of chemical philosophy S. 95.
4) Mathematical physics, 1847.
5) Joule, Some remarks on heat and the constitution of elastic fluids, 1848, 3. Oct.; dieselbe Abhandlung ist späterhin in: Phil. Mag. Bd. XIV (1857), S. 211 noch einmal abgedruckt worden.

hin jedoch, als er seine classischen experimentellen Arbeiten in Angriff nahm, hat er diese theoretischen Betrachtungen fallen gelassen und dieselben blieben, wie auch die Arbeiten seiner zahlreichen Vorgänger, unbeachtet und ohne Einfluss auf die Entwickelung der Wissenschaft.

3. Die Gastheorie von Krönig.

Die eigentliche Einführung der Moleculartheorie der Gase in die moderne Wissenschaft ist von den beiden Arbeiten an zu zählen, welche ohne Kenntniss ihrer Vorläufer von zwei deutschen Gelehrten kurz nach einander veröffentlicht worden sind, es ist dies die Abhandlung Krönig's (1856), „Grundzüge einer Theorie der Gase" [1]) und die für die noch heute gültigen Anschauungen grundlegende Arbeit von Clausius (1857): „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen" [2]).

Da die Grundlagen der Theorie Krönig's heute nicht mehr als genügend anerkannt werden können, so verweisen wir das Referat über dieselbe noch in dieses historische Capitel. Wir werden jedoch umfänglicher über diese, für die Entwickelung der Wissenschaft immerhin hochbedeutsame Arbeit berichten, weil ein Theil der hier zu erörternden Fragen geeignet ist, in diese Anschauungen einzuführen, und andererseits dazu dienen wird, den Unterschied dieser Theorie von der von Clausius klar zu stellen, welche vielfach irrthümlicher Weise als vollkommen identisch mit der von Krönig angesehen wird.

Krönig geht von derselben Hauptannahme aus, wie Daniel Bernoulli, d. h., er setzt voraus, dass die Molecüle der Gase durch Zwischenräume getrennt seien, welche im Vergleich zu deren Grösse und zu der Entfernung, in welchen dieselben noch merklich auf einander wirken, sehr gross seien, und dass die Molecüle mit fortschreitenden Bewegungen von sehr beträchtlicher Geschwindigkeit begabt seien, welche alle möglichen Richtungen besitzen können. Zunächst stellte er sich die Aufgabe, das Gewicht P zu bestimmen, welches nöthig ist, um den Kolben eines mit Gas gefüllten Cylinders im Gleichgewichte zu halten. Er bestimmte jedoch die numerische Beziehung für diesen Druck, indem er von einer ziemlich willkürlichen Hypothese über die Art der Bewegung der Molecüle ausging.

Krönig bemerkte zunächst, dass, wenn man die Geschwindigkeiten der Molecüle eines in einem Gefässe eingeschlossenen Gases zwar als ganz unregelmässig, aber selbst in kleinen Theilen des Raumes als im Mittel gleichartig betrachten könne, es nach den Grundsätzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung zulässig sei, die unregelmässigen Bewegungen durch eine regelmässige Anordnung derselben zu ersetzen, welche keiner Richtung einen bestimmten Vorzug gewähren.

---

1) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 315 bis 322.
2) Pogg. Ann. (1857) Bd. 100, S. 353 und Abhandlungen Bd. II, S. 229 bis 259.

Wenn eine Gasmasse in ein würfelförmiges Gefäss eingeschlossen sei, so könne man sich die sämmtlichen Molecüle z. B. in drei Gruppen eingetheilt denken, deren Bewegungen parallel den drei Kanten des Würfels gerichtet seien.

Es sei v das Volumen des Würfels, n die Anzahl der in demselben enthaltenen Molecüle. Dann wäre die auf die Wände ausgeübte Wirkung dieselbe, als wenn das Gefäss drei Gruppen von je $\frac{n}{3}$ Molecüle enthielte, von denen die Molecüle jeder Gruppe sich geradlinig parallel zu einer Kante bewegten und sich untereinander nie träfen.

Die Bewegung jedes Molecüls würde dann eine parallel einer Kante hin- und hergehende sein.

Die Erfahrung zeigt nun, dass die mechanischen Eigenschaften der Gase von ihrer Qualität unabhängig sind. Die Experimente Joule's zeigen ausserdem, dass die innere Energie eines Gases sich nicht ändert, wenn sich das Volumen und somit auch die Abstände der Molecüle ändern. Die potentielle Energie eines Gases ist demnach unabhängig von der Grösse dieser Abstände, d. h. die inneren Kräfte scheinen unabhängig von der gegenseitigen Entfernung der Molecüle zu sein, man muss demnach voraussetzen, dass diese Abstände im Vergleich mit den Dimensionen der Molecüle sehr gross seien. Damit aber diese unzusammenhängende Masse zerstreuter Molecüle im Stande sei, auf sich selbst und auf äussere Körper zu wirken, muss man nothwendiger Weise den Molecülen Geschwindigkeiten zuschreiben, so dass die verschiedenen Theile des Systems durch gegenseitige Stösse oder dadurch mit einander in Verbindung gesetzt werden, dass die Molecüle sich derart einander nähern, dass ihre gegenseitigen Wirkungen vorübergehend merklich werden. Diese Molecüle bilden alsdann ein System, dessen verschiedene Theile zu einander in Beziehung stehen, und welches auch auf äussere Körper, z. B. auf die Wände, wirken kann, von welchen dieselben eingeschlossen sind. Man wird demnach dazu genöthigt, den Molecülen eines Gases Geschwindigkeiten zuzuschreiben, von denen man annehmen kann, dass dieselben in einer gleichförmigen Masse einen unveränderlichen Mittelwerth besitzen. Die gesammte Masse befindet sich demnach in einem mittleren Zustande, dessen Grundzüge sich leicht übersehen lassen.

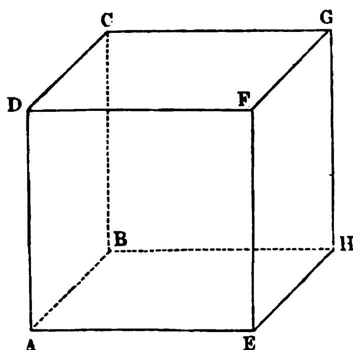
Wegen der Grösse der gegenseitigen Abstände müssen sich beinahe alle Molecüle in einem gegebenen Augenblicke so bewegen, als wären dieselben keinerlei Kraft unterworfen, d. h. ihre Bewegung muss eine geradlinige und gleichförmige sein. Molecüle, welche sich in denselben Geraden bewegen und einander treffen, tauschen im Stosse nur ihre Geschwindigkeiten, da die Massen der Molecüle, der Hypothese nach, unter einander gleich sind; der Erfolg ist demnach derselbe, als ob die Molecüle, ohne sich zu treffen, an einander vorübergegangen wären. Bei seitlichen Stössen werden, wenn die Geschwindigkeiten ebensowohl wie die Massen einander gleich sind, lediglich die Richtungen, nicht aber die

Grössen der Geschwindigkeiten geändert. Diejenigen Molecüle, welche sich einander so nahe kommen, dass sie zwar auf einander wirken, nicht aber einander treffen, erleiden eine vorübergehende Veränderung, Aenderungen der Bewegung, welche jedoch nur sehr kurze Zeit dauern, so dass die mittleren Bedingungen des Systemes immer dieselben bleiben. Man erkennt hieraus, dass man, um die Wirkung zu finden, welche das System auf die Wandungen des begrenzenden Gefässes ausübt, für den wirklichen Zustand einen gedachten setzen kann, in welchem sich alle Molecüle unaufhörlich, ohne sich zu treffen, in gerader Linie bewegen und nach Richtungen, welche man ihrer Unregelmässigkeit wegen durch die drei Richtungen der Würfelkanten ersetzen kann, wenn man keiner dieser Richtungen ein Uebergewicht über die anderen gestattet.

Wir setzen nun zunächst mit Krönig voraus, dass eine der Wandungen des Würfels beweglich sei, und suchen die Grösse der bewegenden Kraft, welche man auf die Wand wirken lassen muss, um sie im Gleichgewichte zu halten.

Jedes der Molecüle, deren Geschwindigkeiten senkrecht zur Wand $ABCD$ sind, trifft dieselbe in einem bestimmten Augenblicke und wird mit einer gleichen Geschwindigkeit von entgegengesetztem Vorzeichen reflectirt. Die Grösse dieser Geschwindigkeit möge u sein. Die Kraft P, welche die Wand in ihrer Stellung erhält, muss demnach im Stande sein, das Vorzeichen der Geschwindigkeit jedes der Molecüle umzukehren, welche in der Zeiteinheit auf die Wand treffen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, diese Kraft P muss gross genug sein, den Molecülen eine Geschwindigkeit $-2u$ zu ertheilen, d. h. jedem eine Bewegungsgrösse $-2mu$ mitzutheilen, wenn man mit m die Masse jedes Molecüls bezeichnet. Das negative Vorzeichen deutet an, dass die mitgetheilte Geschwindigkeit der ursprünglichen entgegengesetzt gerichtet ist. Nach der Reflexion an der Wand $ABCD$ durchläuft das Molecül die ganze Länge l derjenigen Würfelseite, die seiner Bewegung parallel ist, reflectirt an der gegenüberstehenden Wand und stösst die Wand $ABCD$ nach einer Zeit $\theta = \frac{2l}{u}$ abermals.

Fig. 1.



An der Oberfläche $ABCD$ wird das betrachtete Molecül in der Zeiteinheit:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{u}{2l}$$

Mal reflectirt. Der Druck P, den man auf $ABCD$ ausüben muss, um in der Zeiteinheit $\frac{u}{2l}$ Mal die Bewegungsgrösse $-2mu$ an eine Anzahl von $\frac{n}{3}$ Molecülen zu ertheilen, ist mithin:

$$P = \frac{u}{2l} \cdot 2mu \cdot \frac{n}{3} = \frac{n}{3} \cdot \frac{m \cdot u^2}{l}.$$

Auf die Flächeneinheit bezogen, ist dieser Druck:

$$\frac{n}{3} \cdot \frac{m \cdot u^2}{v},$$

wenn man mit $v = l^3$ das Volumen des Würfels bezeichnet.

Der specifische Druck, d. h. der Druck, den man auf die Flächeneinheit ausüben muss, mithin der Druck p des Gases selbst, ist demnach:

$$p = \frac{n}{3} \cdot \frac{mu^2}{v} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

oder:

$$p \cdot v = \frac{n}{3} \cdot mu^2.$$

Es ist leicht einzusehen, dass diese Betrachtungen sich ohne Schwierigkeit auf Gefässe von beliebiger Form übertragen lassen.

Nimmt man an, dass die Constanz der Temperatur die Unveränderlichkeit der mittleren Geschwindigkeit bedingt, so ist $p \cdot v$ bei constanter Temperatur constant, und die eben gefundene Formel ist das Mariotte'sche Gesetz.

Nehmen wir aber nunmehr an, wir hätten in einem beliebigen Cylinder, in dem ein Kolben ohne Reibung beweglich ist, zwei Gase, und diese beiden Gase übten beiderseitig den nämlichen Druck aus; alle Grössen, die sich auf das eine Gas beziehen, mögen mit n', m', u' v', die auf das andere Gas bezüglichen mit n'', m'', u'', v'' bezeichnet sein. Alsdann ist, da $p' = p''$ ist:

$$\frac{n' \cdot m' \cdot u'^2}{v'} = \frac{n'' \cdot m'' \cdot u''^2}{v''} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Stellen wir uns hierauf vor, der Kolben sei weggenommen und dies bedinge keine andere Aenderung, als eine fortschreitende Diffusion, dagegen zeige weder das Thermometer, noch das Manometer irgend einen Einfluss dieses Vorganges an, so kann man sagen, dass beide Gase gleiche Temperatur besessen haben. Damit aber eine derartige allmälige Mischung ohne irgend welche Störung vor sich gehen kann, ist erforderlich, dass die lebendige Kraft der Molecüle in jedem Systeme die nämliche sei.

Man sieht auch ohne Weiteres ein, in welcher Weise sich die Mischung zweier Gase vollziehen wird, und gerade diese Theorie erklärt den Vorgang der Diffusion am einfachsten. Die zunächst durch den

Kolben abgeschlossenen und in Bewegung begriffenen Molecüle des einen Gases dringen in das andere Gas ein, sobald man den Kolben entfernt, und dringen soweit vor, bis sie Molecüle des anderen Gases treffen.

Wenn die Elasticität der Molecüle vollkommen ist, so dass die Geschwindigkeiten durch den Stoss nicht geändert werden, so genügt es dazu, dass der Zustand eines Gases vor und nach der Diffusion der nämliche bleibt, dass die lebendige Kraft jedes Molecüls in beiden Gasen die nämliche Grösse besitzt. Diese Bedingung besagt demnach, dass:

$$m'' \,.\, u''^2 = m' \,.\, u'^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

sein muss; die Temperatur zweier Gasmassen ist demnach gleich, wenn die lebendigen Kräfte der einzelnen Molecüle dieselben sind.

Jede Function der lebendigen Kräfte der Molecüle kann demnach als Definition der Temperatur eines Gases dienen; das Einfachste ist es selbstverständlich, die lebendige Kraft selbst zu diesem Zwecke zu verwenden. Der Ausgangspunkt der Thermometerscala wird alsdann jener ideale Zustand sein, in dem die lebendige Kraft der Molecüle Null ist und von dem man entsprechend annimmt, dass in ihm ein Gas keine Wärme mehr enthält. Bezeichnet man die auf diese Weise definirte Temperatur mit T, so nimmt die vorher aufgestellte Formel die Gestalt an:

$$p \,.\, v = \frac{n}{3} \cdot T, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4)$$

wobei n die Anzahl Molecüle bedeutet, welche im Volumen v enthalten ist. Aus dieser Formel folgt unmittelbar, dass, wenn das Volumen constant bleibt, der Druck sich proportional der Temperatur ändert und ebenso, dass, wenn der Druck constant ist, das Volumen proportional der Temperatur geändert wird. Die Ausdehnungscoefficienten bei constantem Volumen und bei constantem Drucke sind demnach für ein und dasselbe Gas einander gleich. Ja, man kann sagen, sie sind für alle Gase gleich, denn bei gleicher Temperatur T und unter sonst gleichen Verhältnissen enthalten gleiche Volumina verschiedener Gase gleichviel Molecüle, wie sich leicht zeigen lässt.

Greifen wir nämlich zurück auf die für Gase bei gleichem Drucke gültige Beziehung 2):

$$\frac{n' \,.\, m' \,.\, u'^2}{v'} = \frac{n'' \,.\, m'' \,.\, u''^2}{v''}$$

und setzen voraus, dass beide Gase zwar gleiches Volumen und gleiche Temperatur besitzen, aber von verschiedener Substanz sind, so ist:

$$m' \,.\, u'^2 = m'' \,.\, u''^2$$

und:

$$v' = v''.$$

Wenn man dies einsetzt ergiebt sich sofort:

$$n' = n''.$$

Wir gelangen auf diese Weise zur Bestätigung der Avogrado'schen Hypothese, welche man sonst nur sehr schwierig begründen kann und welche doch das Fundament ist, auf dem die Theorie von den Atomgewichten beruht.

Man kann ausserdem noch ergänzend hinzufügen, dass die gesammte Energie eines Gases lediglich dessen kinetische Energie ist, da in Folge der Grösse der Zwischenräume der Molecüle die potentielle Energie Null ist. Die kinetische Energie der Molecüle einer ruhenden Gasmasse ist aber durch die Temperatur definirt. Haben wir also ein gegebenes Gewicht eines beliebigen Gases, so ist die kinetische Energie seiner Molecüle lediglich eine Function der Temperatur und zwar ist sie unmittelbar der absoluten Temperatur proportional.

Demnach sind aber auch die Wärmemengen, welche nöthig sind um gleiche Volumina der Gase um gleich viel zu erwärmen, d. h., die auf gleiches Volumen bezogenen specifischen Wärmen einander gleich; denn gleiche Volumina verschiedener Gase enthalten bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke gleichviel Atome, und da die mittleren lebendigen Kräfte der Atome dieselben sind, so kann man die beiden Ausdrücke $\frac{n \,.\, m \,.\, u^2}{2}$ und $\frac{n \,.\, m' \,.\, u'^2}{2}$ in den einzigen $n \cdot T$ zusammenfassen, welcher für jedes Gas proportional der in einem gegebenen Volumen enthaltenen Gesammtenergie ist. Die Aenderungen der Gesammtenergie sind für jedes Gas proportional den Aenderungen von T, sind demnach für alle Gase gleich, wenn sie auf Quantitäten bezogen werden, welche bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur auch gleiches Volumen besitzen. Man erkennt somit, dass gleiche Wärmemengen nöthig sind, um gleiche Volumina verschiedener Gase bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur um eine gleiche Anzahl von Graden zu erwärmen.

Alle charakteristischen fundamentalen Gesetze, welche wir für vollkommene Gase als gültig annehmen, ergeben sich somit in einfachster und naturgemässester Weise als Folgerungen dieser Hypothese über die Constitution der Gase. Auch erkennt man gleichzeitig, dass diese theoretischen Gesetze auf kein Gas, wie es in der Natur vorkommt, streng anwendbar sein können. Es ist in der That möglich, dass die Dauer der Zeit, in welcher durch die gegenseitige Wirkung der Molecüle Störungen der Bewegungen bedingt werden, nicht vernachlässigt werden darf im Vergleich mit der Dauer der Zeit, in welcher die Bewegung gleichförmig vor sich geht. Wenn aber das Verhältniss dieser beiden Zeitabschnitte, selbst wenn es noch immer sehr klein bleibt, anfängt merklich zu werden, so können alle die Betrachtungen, welche wir im Vorhergehenden angestellt haben, nicht in aller Strenge wiederholt werden und ihre Folgerungen können nicht mehr streng die Eigenschaften des Systemes

wiedergeben, sondern dieselben werden lediglich nur mehr oder weniger angenähert von den wirklichen Eigenschaften des Gases erfüllt werden. Es ist auch leicht einzusehen, dass diese theoretischen Betrachtungen um so mehr auf wirklich in der Natur vorkommende Gase anwendbar sein werden, je mehr dieselben verdünnt sind. Der Zustand der vollkommenen Gase ist demnach auch auf dem Boden dieser Betrachtungen lediglich ein idealer Zustand, dem man sich mit wachsender Verdünnung beliebig nähern kann, ohne dass man im Stande wäre, denselben je zu erreichen.

4. Ueber den Mechanismus der Umsetzung von Arbeit in Wärme und umgekehrt bei einem vollkommenen Gase.

Man kann sich leicht darüber Rechenschaft geben, auf welche Weise sich Wärme in Arbeit umsetzt, wenn ein Gas, während es sich ausdehnt, ein Gewicht hebt, oder umgekehrt darüber, auf welche Weise sich Arbeit in Wärme umsetzt, wenn man ein Gas zusammendrückt. Man kann ebenso leicht einsehen, warum weder eine Absorption noch eine Erzeugung von Wärme stattfinden kann, wenn es sich nur um eine Ausdehnung des Gases handelt, welche mit keiner äusseren Arbeitsleistung verknüpft ist.

Wir denken uns wiederum ein Gas in einem Cylinder eingeschlossen, in welchem sich ein ohne Reibung beweglicher, luftdicht schliessender Kolben befindet. Ist die Kraft, welche auf den Kolben wirkt, im Stande, jedem Molecül, welches auf die Fläche des Kolbens trifft, eine Geschwindigkeit zu ertheilen, welche doppelt so gross und von entgegengesetztem Vorzeichen wie die ursprüngliche ist, so befindet sich der Kolben im Gleichgewichte. Ist die Kraft grösser, so geht der Kolben dahin, wohin die Kraft ihn treibt; der Kolben presst alsdann das Gas zusammen und treibt die Molecüle vor sich her. Die Molecüle, welche die Kolbenfläche treffen, werden mit einer Geschwindigkeit zurückgeschleudert, welche der ursprünglichen entgegengesetzt gerichtet ist; der absolute Werth dieser Geschwindigkeit ist dieses Mal jedoch grösser als vor der Reflexion. Das Gas erwärmt sich alsdann und die Arbeit des Druckes hat eine Zunahme der Summe der lebendigen Kräfte als Aequivalent, d. h., es ist derselben eine gewisse Wärmemenge, welche erzeugt worden ist, äquivalent. Der entgegengesetzte Vorgang findet bei einer Ausdehnung eines Gases statt. Setzen wir nämlich voraus, die auf den Kolben wirkende Kraft sei geringer als die, welche dazu nöthig wäre, um das Vorzeichen aller Geschwindigkeiten der Molecüle umzukehren, von der die Kolbenfläche getroffen wird, so dehnt sich das Gas aus und jedes Molecül wird mit einer Geschwindigkeit zurückgeschleudert, welche geringer als die ursprüngliche vor der Reflexion ist. Die Molecüle des Gases theilen demnach dem Kolben nach den Gesetzen des Stosses einen Theil ihrer leben-

digen Kraft mit. Die kinetische Energie der Molecüle nimmt demnach ab, und dies entspricht einer Abnahme der Temperatur; die verschwundene Quantität von kinetischer Energie findet sich jedoch vollständig in der Arbeit wieder, die bei der Bewegung des Kolbens geleistet worden ist.

In gleicher Weise lassen sich die Ergebnisse der grundlegenden Joule'schen Versuche mit einem luftleeren und dem damit verbundenen lufthaltigen Gefässe ohne jede Schwierigkeit erklären. Bekanntlich ergab sich keine Temperaturänderung, als er den Hahn öffnete, durch den das Innere beider Gefässe mit einander communiciren konnte. Diejenigen Gasmoleküle, welche sich vor der Oeffnung befinden und deren Geschwindigkeiten nach dem leeren Gefässe gerichtet sind, werden in diesen Recipienten hineinfliegen; sie werden bald durch andere ersetzt, welche ihre Geschwindigkeiten ebenso beibehalten, wie die zuerst eingedrungenen, und man wird auf diese Weise zu einem Druckgleichgewicht in beiden Gefässen kommen, ohne dass deshalb die mittlere Geschwindigkeit der Molecüle geändert worden wäre, da keine Ursache zu einer solchen Aenderung vorhanden war.

Der Hauptversuch Joule's ist auf diese Weise ohne Schwierigkeit erklärt. Nicht ganz so leicht ist es, den zweiten Versuch begreiflich zu machen, welcher zeigt, dass in dem vorher luftleeren Gefässe genau ebenso viel Wärme entwickelt werden muss, als im anderen luftgefüllten verschwunden war. Wenn man sich auch leicht vorstellen kann, dass zunächst vor allem diejenigen Molecüle, welche sich am raschesten bewegen, in das leere Gefäss hineingelangen, so ist dadurch wohl erklärt, warum das Einströmungsgefäss erwärmt, das Ausströmungsgefäss abgekühlt wird. Weniger leicht aber ist es, die numerische Relation aufzustellen, welche zwischen beiden Wärmemengen stattfinden muss.

5. Erklärung des Druckes der Atmosphäre und des Eigengewichtes eines Gases aus der Moleculartheorie.

Um die Entwickelungen, welche sich aus der Krönig'schen Theorie ergeben, zu vervollständigen, wollen wir noch zeigen, dass auch der Atmosphärendruck auf das Barometer und das Gewicht eines in einem Gefässe eingeschlossenen Gases sich als einfache Consequenzen aus derselben ergeben.

Es erscheint zunächst etwas fremdartig, dass der Druck der Atmosphäre auf das Gefäss eines Barometers gleich dem Gewichte der Luftsäule sein soll, deren Basis die Quecksilberoberfläche ist, wenn dieser Druck davon herrührt, dass die Luftmolecüle gegen die Oberfläche stossen, zumal könnte es fraglich erscheinen, ob alsdann dieser Druck nicht von der Temperatur abhängen müsse.

Wir betrachten ein Molecül m, welches gegen die Quecksilberober-

fläche stösst und dessen verticale Geschwindigkeitscomponente w sein mag. Dieses Molecül wird nach den gewöhnlichen Gesetzen des Stosses reflectirt, die Componente, welche parallel der Quecksilberoberfläche gerichtet war, behält ihr Vorzeichen und ihre Grösse bei, die verticale Componente behält zwar ihren absoluten Werth, ändert aber ihr Vorzeichen. Das Molecül empfängt bei diesem Stosse eine normale Beschleunigung, welche gleich dem Doppelten der anfänglichen verticalen Geschwindigkeitscomponente war, und welche entgegengesetztes Vorzeichen, wie diese besitzt. Hieraus folgt, dass, um die freie Quecksilberoberfläche im Gleichgewichte zu halten, eine Kraft nöthig ist, welche genügt, um allen Massen m, welche in der Zeiteinheit die Oberfläche treffen, die Beschleunigung $2w$ zu ertheilen. Die Kraft, das ist das Gewicht der im Barometer gehobenen Quecksilbersäule, muss demnach gleich $2mw$ sein, multiplicirt mit der Anzahl von Stössen, welche in der Zeiteinheit stattfinden. Die Anzahl dieser in der Zeiteinheit stattfindenden Stösse lässt sich aber leicht bestimmen. Das Molecül wird mit einer verticalen Geschwindigkeitscomponente w reflectirt und erhebt sich bis zu einer Höhe h, welche der Formel $w^2 = 2gh$ entspricht. Auf diese Höhe gelangt es aber in der Zeit, in welcher seine verticale Geschwindigkeitscomponente Null geworden ist. Nach t Secunden ist aber die verticale Geschwindigkeit $w - g \cdot t$, demnach erlangt das Molecül seinen höchsten Punkt, wenn $w - g \cdot t$ gleich Null geworden, d. h. wenn t den Werth:

$$t = \frac{w}{g}$$

erreicht hat. Alsdann fällt dasselbe zurück und durchläuft abermals alle Geschwindigkeiten, welche es während der aufsteigenden Periode besessen hat, und stösst hierauf die Oberfläche abermals mit der Geschwindigkeit w nach der Zeit $2\frac{w}{g}$.

Die Anzahl der Stösse dieses Molecüls in der Zeiteinheit ist demnach $\frac{g}{2w}$. Ein einzelnes Molecül empfängt demnach in der Zeiteinheit $\frac{g}{2w}$ Mal die Beschleunigung $2w$. Die Kraft aber, welche ihm diese Beschleunigung zu ertheilen im Stande ist, muss für jedes Molecül gleich:

$$2w \cdot \frac{g}{2w} = g$$

sein.

Um allen Molecülen diese Beschleunigung zu ertheilen, muss man denselben demnach eine Beschleunigung ertheilen, welche gleich dem Gewichte sämmtlicher Molecüle ist, die sich vertical über der Quecksilberfläche befinden. Die Höhe des Quecksilberbarometers ist demnach gleich dem Gewichte der Luftsäule, welche über dem Quecksilbergefässe steht.

Auch angenäherte Schätzungen über die Höhe der Atmosphäre liessen sich ableiten, wenn die Geschwindigkeit w bekannt wäre[1]).

Durch eine ganze gleiche Betrachtungsweise kann man zeigen, dass das Gewicht eines mit Gas gefüllten Gefässes, welches an dem Wagebalken einer Wage hängt, gleich der Summe aus dem Gewichte des Gefässes und dem Gewichte der Gasmasse ist. Es ist allerdings a priori klar, dass das Gewicht eines Systemes nicht durch die Bewegungen geändert werden kann, die man seinen einzelnen Theilen zuschreibt. Vielleicht ist es aber nicht uninteressant, den Vorgang etwas näher kennen zu lernen, durch den dieses Resultat erzielt wird, um so mehr als dieselbe Betrachtungsweise auch bei allen anderen Fundamenten der Gastheorie vollständig anwendbar bleibt.

Der Einfachheit wegen setzen wir voraus, dass das Gas in einem verticalen, cylindrischen Gefässe enthalten sei, welches zwei horizontale Endflächen besitzt, und wir suchen den Druck zu bestimmen, welcher durch den Stoss der Molecüle auf beide Endflächen, auf die obere und die untere, ausgeübt wird. Wir setzen weiter voraus, dass die Bewegungen aller Molecüle parallel der Axe des Cylinders, also vertical seien. Betrachten wir ein Molecül M und nehmen wir an, dass seine Bewegung vertical sei und sich vollziehe, ohne von den übrigen Molecülen beeinflusst zu werden. Das Molecül besitze in dem Augenblicke, in welchem es die Grundfläche trifft, die verticale Geschwindigkeit w. Es wird mit einer gleichen Geschwindigkeit von entgegengesetztem Vorzeichen zurückgeschleudert, es empfängt somit von der Grundfläche eine Beschleunigung $-2w$. Der Stoss dieses Molecüls fordert somit eine Kraft gleich $-2m.w$ auf die Bodenfläche AB. Die Geschwindigkeit w, welche das Molecül bei der Reflexion erhalten hat, ist nun entweder ungenügend oder genügend, um bis zur Deckfläche CD aufzusteigen. Im ersten Falle kann man einfach die vorhin angestellten Betrachtungen wiederholen und findet, dass der durch den Stoss des Molecüls ausgeübte Druck gerade gleich dessen Gewicht ist. Im anderen Falle trifft das Molecül die Deckfläche nach einer leicht zu bestimmenden Zeit und übt einen Druck von unten nach oben aus. Das Molecül stösst alsdann abwechselnd die beiden Endflächen des Cylinders und veranlasst somit zwei entgegengesetzte Drücke, deren Differenz als die Gewichtszunahme merklich ist, welche von der Anwesenheit des Gases im Cylinder herrührt. Man findet durch eine sehr einfache Rechnung, dass die Zwischenzeit zwischen zwei auf einander folgenden Stössen auf dieselbe Grundfläche gleich:

$$\frac{2.\left(w - \sqrt{w^2 - 2gh}\right)}{g}$$

[1]) Nimmt man für Luft, wie dies nach den Rechnungen von Clausius und von O. E. Meyer statthaft ist, den Werth $w = 485$ m an, so würde sich hieraus (für 0°) eine Höhe der Atmosphäre von ungefähr 12 000 Metern ergeben. Dieser Werth ist aber wohl unzweifelhaft zu gering.

ist, und dass die Geschwindigkeit, mit der die obere Endfläche getroffen wird, $\sqrt{w^2 - 2gh}$ ist.

Hieraus ergiebt sich, dass die Zahl der Stösse eines Molecüls auf die Grundfläche in der Zeiteinheit $\frac{g}{2.(w - \sqrt{w^2 - 2gh})}$ beträgt, und dass es bei jedem Stosse die Beschleunigung $2mw$ erhält, der Druck, den ein Molecül auf die untere Grundfläche ausübt, ist demnach:

$$\frac{2.m.g.w}{2.(w - \sqrt{w^2 - 2gh})}.$$

Die Zahl der Stösse auf die obere Deckfläche ist eben so gross wie die, welche die Grundfläche erfährt, die Geschwindigkeit an der oberen Endfläche ist aber bloss $\sqrt{w^2 - 2gh}$, und hieraus folgt, dass der Druck eines Molecüls auf dieselbe gleich:

$$\frac{2mg.\sqrt{w^2 - 2gh}}{2.(w - \sqrt{w^2 - 2gh})}.$$

ist.

Die Differenz beider Drucke ist mg, das Gewicht des Molecüls. Das Gewicht des Systemes wird demnach durch die Bewegungen seiner Bestandtheile nicht geändert und ist unabhängig von der Temperatur.

6. Was die Theorie über die Abweichungen von den einfachen Gesetzen ergiebt.

Schon vorher machten wir darauf aufmerksam, dass die Abweichungen von den einfachen Gesetzen, welche nur für vollkommene Gase gelten, sich dadurch voraus sehen liessen, dass die Zeiträume, in denen die Bewegung eine geänderte ist, nicht vollkommen gegen die Zeit vernachlässigt werden können, in der die Bewegung eine geradlinige und gleichförmige ist. Aus diesen Störungen können zwei verschiedene Wirkungen sich ergeben, es kann die Bewegung in dem Zeitabschnitte der Störung langsamer vor sich gehen als in der gleichförmigen Bewegung, oder sie kann im Gegentheil verhältnissmässig rascher sein.

Wir wollen zunächst den Fall untersuchen, dass die Molecüle sich in der Zeit, in welcher je zwei merklich auf einander einwirken, etwas langsamer bewegen, als sonst angenommen wird. Die Zwischenzeit zwischen zwei auf einander folgenden Stössen wird dadurch etwas vergrössert und der vom Gase ausgeübte Druck wird alsdann etwas geringer sein, als der vorher von uns gefundene. Das Product $p.v$ wird alsdann, anstatt sich proportional der kinetischen Energie der Molecüle zu ändern, etwas langsamer als diese wachsen. Der Druck wird also etwas langsamer als die durch ein vollkommenes Gasthermometer gemessene Temperatur zunehmen.

Nehmen wir hingegen an, dass in Folge der Störungen die Zahl der Stösse eines Moleculs gegen die Wand wächst, so wird der Druck unter sonst gleichen Umständen grösser ausfallen, als bei einem idealen Gase. Der erste Fall würde dem entsprechen, was bei den meisten Gasen beobachtet worden ist, während der letzte auf das abweichende Verhalten des Wasserstoffes anwendbar sein würde.

Wir finden also in der Hauptsache alle wesentlichen uns bis jetzt bekannten Eigenschaften der Gase wieder, wenn wir uns einen mit Gas erfüllten Raum als in der Hauptsache leer, aber doch mit ungemein vielen ausserordentlich kleinen Gasmolecülen bevölkert vorstellen, welche nach allen denkbaren Richtungen hin fortschreitende Bewegungen besitzen, welche die Eigenschaften vollkommen elastischer Körper zeigen und nach dem Stosse keinen Theil ihrer lebendigen Kraft als kinetische Energie schwingender Bewegungen zurück behalten.

Es ist jedoch hierzu zu bemerken, dass die Annahme, dass die Molecüle vollkommen elastisch seien, eigentlich nur eine Zurückverlegung der an den Gasen beobachteten Eigenschaften in die Molecüle involvirt, und dass es mit den sonst von uns an festen Körpern beobachteten Thatsachen vollkommen unvereinbar ist, anzunehmen, dass nach dem Stosse nicht ein Theil der kinetischen Energie als lebendige Kraft schwingender Bewegungen zurück bleiben sollte. Ebenso unmöglich ist es, anzunehmen, dass die Molecüle nicht Rotationsbewegungen besitzen sollten, da die Stösse der Molecüle doch im Allgemeinen nicht central und unter verschiedener Bewegungsrichtung erfolgen werden, so dass man es also im Allgemeinen nicht mit einem geraden Stosse zu thun haben wird.

Man muss ferner annehmen, dass das Medium, durch welches die Uebertragung der Lichtschwingungen geschieht, nicht ohne Einfluss auf die Bewegungen der Gasmolecüle bleiben kann. Man wird somit genöthigt, bei Aufstellung einer Moleculartheorie der Gase auf viel verwickeltere Bedingungen Rücksicht zu nehmen, als die sind, welche den vorherigen Betrachtungen zu Grunde liegen.

C. Die moderne Gastheorie in den Auffassungen von Clausius und Maxwell.

1. Die Hypothesen der Clausius'schen Moleculartheorie der Gase.

Clausius hat eine vollständigere Theorie kurz nach Krönig's Veröffentlichung gegeben und aus derselben Resultate abgeleitet, welche sich noch bedeutend enger an die durch die Erfahrung gegebenen Thatsachen anschliessen. Auch Clausius geht zum Theil von denselben Fundamentalannahmen aus, welche der Gastheorie Krönig's zu Grunde lagen.

Dieselben lassen sich kurz in folgende Worte zusammenfassen:

1) Jedes Gas ist ein Newton'sches System, d. h. es besteht aus einzelnen Molecülen, und die Kräfte, welche diese auf einander ausüben, sind lediglich Functionen der Entfernungen.

2) Die Temperatur eines Gases hängt lediglich ab von der inneren kinetischen Energie der Molecularbewegungen und umgekehrt.

3) Die Molecüle sind im Mittel so weit von einander entfernt, dass man in jedem gegebenen Augenblicke die gegenseitigen Einwirkungen der meisten vernachlässigen kann, so dass die Zahl der Molecüle, welche zufällig einander so nahe sind, dass sie auf einander merklich wirken, jederzeit vernachlässigt werden kann.

Diese Annahmen führen sofort dazu, dass die Bewegungen der Molecüle während des grössten Theiles der Zeit geradlinig und gleichförmig sein müssen, sie schliessen dagegen nicht die Krönig'sche Voraussetzung in sich ein, dass diese fortschreitende Bewegung die einzige sei, welche die Molecüle besitzen. Es ist vielmehr ohne Weiteres klar, dass die meisten Stösse nicht gerade und central sein werden, und deshalb werden alle Molecüle rotatorische Bewegungen um Axen besitzen, welche so lange ungeändert bleiben, als der Schwerpunkt der betreffenden Molecüle sich geradlinig und gleichförmig bewegt.

Betrachten wir ausserdem die Molecüle nicht als unausgedehnte, durchaus einheitliche Atome im metaphysischen Sinne, sondern als Körper, deren Ausdehnungen zwar ausserordentlich klein, aber doch nicht unendlich klein sind, so kann man sogar noch annehmen, dass

die Atome, aus denen die Molecüle bestehen, relative Bewegungen, z. B. Oscillationen in Bezug auf ihren Schwerpunkt besitzen.

Da auch der Lichtäther an den Bewegungen der Atome, respective an denen der Molecüle theilnehmen muss, so werden wir möglicherweise im Folgenden auf vier Arten von kinetischer Energie Rücksicht zu nehmen haben, nämlich:

1) die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung,

2) die kinetische Energie der rotirenden Bewegung,

3) kinetische Energie der Schwingungen der Atome um ihre relativen Stellungen im Molecül,

4) auf die kinetische Energie der Bewegungen des Aethers.

Die weitere Fundamentalannahme, auf welcher die Clausius'sche Moleculartheorie beruht, ist die, dass, wenn die fortschreitende Bewegung der Molecüle gegeben ist, hierdurch die lebendigen Kräfte der übrigen Bewegungen mit bestimmt seien.

Wir wenden uns nun zu einer näheren Betrachtung der Clausius'schen Moleculartheorie. Die zweite Hypothese (S. 31, Z. 16 v. o.), auf der dieselbe beruht, schliesst in sich die stillschweigende Voraussetzung mit ein, dass die gegenseitigen Abstände der Molecüle verhältnissmässig sehr gross sind im Vergleich mit den Entfernungen, in welchen die Molecularkräfte noch wirksam sind. Ausserdem schliesst dieselbe weiter in sich ein, dass jederzeit nur eine sehr geringe Anzahl von Molecülen wirklich auf einander und ebenso nur eine äusserst geringe Anzahl von Molecülen gleichzeitig auf die Wandungen des einschliessenden Gefässes wirken.

Es ist gleichbedeutend, ob man von diesen Voraussetzungen ausgeht, oder davon, dass jedes Molecül sich verhältnissmässig nur sehr kurze Zeit in der Nähe eines anderen Molecüls oder einer Wand befindet im Vergleich mit der Zeit, während der es sich ausserhalb der Wirkungssphäre eines Molecüls oder einer Wand im Beharrungszustande bewegt.

Auch hier werden wir zur Erleichterung der Rechnung einige Vereinfachungen eintreten lassen, jedoch werden wir dieselben nicht so weit treiben, wie bei der Krönig'schen Theorie. Wir nehmen an, dass die fortschreitende Bewegung bei verschiedenen Molecülen mit ausserordentlicher Mannichfaltigkeit nach Grösse und Richtung vor sich gehe, dass aber schon in Räumen, welche zwar im Vergleiche zur Distanz der Molecüle sehr gross, aber an sich noch klein sind, ein vollkommener Ausgleich stattfinde, so dass die Bewegungszustände in denselben als im Durchschnitt gleich angesehen werden können. Wir können dann, ohne die Summe der kinetischen Energie der Molecüle eines solchen Raumes zu ändern, alle Molecüle mit derselben Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung begabt ansehen [1]). Wir nehmen also der Einfachheit wegen

[1]) In dieser Annahme beruht besonders der Unterschied zwischen der Clausius'schen und der später von uns zu behandelnden Maxwell'schen Theorie der Gase.

an, dass alle Geschwindigkeiten der fortschreitenden Bewegungen gleich seien, lassen aber die grösste Mannichfaltigkeit in Bezug auf Richtung zu und substituiren nicht, wie Krönig, drei Hauptbewegungsrichtungen.

2. Ableitung der Consequenzen der Hypothesen[1]).

Die Anzahl der im Gefässe enthaltenen Molecüle sei n, m die Masse jedes einzelnen und u die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung, alsdann ist die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung $\mathfrak{T}_f$:

$$\mathfrak{T}_f = \frac{n \, . \, u^2 \, . \, m}{2} \qquad \text{1)}$$

Die gesammte kinetische Energie aller vier Bewegungsarten bezeichnen wir mit $\mathfrak{T}$. Es sei nun w ein Element der das Gas umschliessenden Gefässwand, und wir bestimmen die Beschleunigung $p \, . \, w$, welche das Wandungselement w den Gasmolecülen in der Zeiteinheit ertheilen muss, wenn p, wie üblich, den specifischen Druck, d. h. den Druck auf die Flächeneinheit bezeichnet. Um irgend einen Punkt des Flächenelementes denken wir uns eine Hülfskugelfläche mit dem Radius gleich 1 beschrieben. Zur Bestimmung der Lage von Orten auf der Kugeloberfläche bedienen wir uns der Poldistanz ϑ und der geographischen Breite φ. Den Pol soll derjenige Punkt bilden, in welchem die im Mittelpunkte der Kugel auf w nach innen errichte Normale die Kugeloberfläche trifft.

In einer beliebigen Richtung lassen wir einen unendlich dünnen Strahlenkegel nach dem Kugelcentrum gehen, derselbe schneidet aus der Kugeloberfläche das Flächenstück $d\sigma$. Da alle Bewegungsrichtungen unserer Annahme nach gleich stark vertreten sind, so wird die Anzahl der Molecüle, welche sich in einer der Richtungen bewegt, die in dem Elementarkegel um $d\sigma$ liegen, der Oeffnung, d. h. dem Flächeninhalte von $d\sigma$ proportional sein. Bezeichnet man die Proportionalitätsconstante mit a, so bewegen sich demnach in den im Elementarkegel um $d\sigma$ enthaltenen Richtungen $a \, . \, d\sigma$ Molecüle. In allen möglichen Richtungen, denen ein Kegel von der Oeffnung 4π entspricht, bewegen sich:

$$a \, . \, 4 \, . \, \pi = n$$

Molecüle. Demnach ist:

$$a = \frac{n}{4\pi} \qquad \text{2)}$$

und die Anzahl der Molecüle, die sich in den von $d\sigma$ umschlossenen Richtungen bewegen, ist:

---

[1]) In diesem Capitel ist mehrfach von: C. Neumann, Vorlesungen über die mechanische Theorie der Wärme, Leipzig 1875, S. 232 etc. Gebrauch gemacht.

$$\frac{n}{4\,\pi} \cdot d\sigma.$$

Wir bestimmen nun zunächst, welche Beschleunigungen den Molecülen, welche sich in den vom Kegel mit der Oeffnung $d\sigma$ umschlossenen Richtungen bewegen, von w in der Zeiteinheit ertheilt werden müssen. Betrachten wir, von der Spitze aus gerechnet, eine Länge u des Kegels, so enthält derselbe alle Molecüle, welche in der Zeiteinheit in den gegebenen Richtungen nach seiner Spitze gelangen, da u die Geschwindigkeit jedes Molecüls bedeutet. Wenn wir diesen Kegel sich selbst parallel verschieben lassen, so dass seine Spitze alle Punkte des Elementes w durchläuft, so wird der auf diese Weise erzeugte Cylinder alle Elemente enthalten, welche überhaupt in dieser Richtung nach w gelangen. Die Grundfläche dieses Cylinders ist w, seine Höhe $u \,.\, \cos.\vartheta$, wenn ϑ die Poldistanz des Elementes $d\sigma$ bezeichnet. Die Anzahl Molecüle, welche sich in diesem Cylinder in den angegebenen Richtungen bewegen, verhält sich zur Anzahl Molecüle, welche überhaupt im ganzen Gasvolumen diese Richtung besitzen, wie das Volumen des Cylinders zu dem des Gases. Die Anzahl der Molecüle, welche sich in dem Cylinder parallel zu den in $d\sigma$ eingeschlossenen Richtungen bewegen, ist demnach:

$$= \frac{n \,.\, d\sigma}{4 \,.\, \pi} \cdot \frac{w \,.\, u \,.\, \cos.\vartheta}{v}.$$

Jedes dieser Molecüle trifft in der Zeiteinheit das Element w unter dem Winkel ϑ mit der Geschwindigkeit u. Um jedes derselben wie einen elastischen Körper zu reflectiren, muss die Wand jedem Molecüle eine Beschleunigung von der Grösse:

$$-\,2 \,.\, m \,.\, u \cos.\vartheta$$

ertheilen, da die zum Elemente w normale Geschwindigkeitscomponente das entgegengesetzte Vorzeichen erhalten muss.

Die allen Molecülen, welche sich in den mehrfach bezeichneten Richtungen bewegen, von w mitgetheilte Beschleunigung ist demnach:

$$-\frac{2 \,.\, m \,.\, n \,.\, d\sigma \,.\, w \,.\, u^2 \,.\, \cos.^2\vartheta}{4 \,.\, \pi \,.\, v}.$$

Wir erhalten die ganze Kraft $p \,.\, w$, wenn wir alle ähnlichen Ausdrücke für alle Elemente $d\sigma$ der inneren Hohlkugel summiren, indem wir dann alle Richtungen erschöpfen, in der Molecüle nach w gelangen können. Denken wir uns das Element von zwei Parallelkreisen, welche die Poldistanzen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ und von den beiden Meridianen, welche die Längen φ und $\varphi + d\varphi$ besitzen, begrenzt, so ist bekanntlich:

$$d\sigma = \sin\vartheta \,.\, d\vartheta \,.\, d\varphi.$$

Die Integration muss in Bezug auf ϑ von 0 bis 90^0 und in Bezug auf φ von 0 bis 360^0 ausgedehnt werden, und wir finden demnach:

$$p \,.\, w = -\frac{n \,.\, w \,.\, u^2 \,.\, m}{2 \,.\, \pi \,.\, v} \cdot \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \cos.^2 \vartheta \,.\, \sin. \vartheta \,.\, d\vartheta \,.\, d\varphi.$$

Dies hier stehende Doppelintegral ist, wie man sofort findet, gleich $-\frac{2\pi}{3}$ und es ergiebt sich, wenn man w beiderseitig weghebt:

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{n \,.\, m \,.\, u^2}{v}$$

nd somit:

$$p \,.\, v = \frac{1}{3} n \,.\, m\, u^2 \text{ [1]} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Die Grösse $n \cdot \frac{m \,.\, u^2}{2}$ ist aber die lebendige Kraft der fortschreitenden ewegung und wir finden somit, da wir diese mit $\mathfrak{T}_f$ bezeichnet haben:

$$p \,.\, v = \frac{2}{3} \cdot \mathfrak{T}_f \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

Nach dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase ist aber:

$$p \,.\, v = R \,.\, T,$$

obei bekanntlich (Bd. I, III, A, Gl. 20, S. 253) R den Werth:

$$R = J \,.\, c_v \,.\, (\varkappa - 1)$$

esitzt.

Hieraus folgt, dass:

$$\mathfrak{T}_f = \frac{3}{2} \cdot J \,.\, c_v \,.\, (\varkappa - 1) \,.\, T \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4)$$

t, d. h. **die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung ler Molecüle eines Gases ist proportional der absoluten Temeratur.**

Wir haben früher (1. Bd., III, A, 7, S. 252, Gl. 17) bereits gefunen, dass:

$$U = J \,.\, c_v \,.\, T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

t, wenn U die gesammte innere Energie eines Gases bezeichnet; es ergiebt sich somit, dass:

$$\mathfrak{T}_f = \frac{3}{2} \cdot (\varkappa - 1) \,.\, U \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 6)$$

t. Setzen wir für Luft nach Röntgen's Versuchen (1. Bd., III, B, 12, S. 278):

$$\varkappa = 1{,}405,$$

[1] Diese Formel findet sich bei Clausius, Abhandlungen Bd. II, S. 251, Gl. 6).

so ist:

$$\mathfrak{T}_f = 0{,}608 \, . \, U.$$

Die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung ist demnach nur ein Theil der gesammten inneren Energie und zwar bei allen einfachen Gasen ungefähr $^3/_5$ derselben. Ungefähr $^2/_5$ der Energie sind also den übrigen drei, früher (S. 32) von uns erwähnten Bewegungen: der rotirenden der Molecüle, der oscillirenden der Atome im Molecüle und den Aetherbewegungen, zuzuschreiben.

Es ergiebt sich weiter hieraus, dass:

$$\frac{U}{\mathfrak{T}_f} = \frac{2}{3 \, . \, (\varkappa - 1)}$$

oder:

$$\frac{U - \mathfrak{T}_f}{\mathfrak{T}_f} = \frac{5 - 3\varkappa}{3 \, . \, (\varkappa - 1)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 7)$$

ist.

Wir werden also genöthigt zuzugeben, dass die kinetische Energie der übrigen Bewegungen bei allen Temperaturen zur kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung in einem constanten Verhältnisse steht.

Es fällt allerdings nicht leicht, die Richtigkeit dieser Beziehungen ohne Weiteres zuzugeben, aber man kann sich wohl vorstellen, wie auch Clausius[1]) ausgeführt hat, dass erst dann ein stationärer Zustand in einem Gase eintreten kann, wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, im Mittel ein gewisses, lediglich von der Beschaffenheit der Molecüle abhängiges Verhältniss zu einander angenommen haben.

Es müssten alsdann alle vier Quantitäten kinetischer Energie bestimmt sein, wenn es eine derselben wäre, und die vollständige Unregelmässigkeit der Bewegungen müsste immerhin in allen, selbst kleinen Räumen einen mittleren Zustand herbeiführen. Die wahrscheinlichste Hypothese bleibt immerhin die, dass das Verhältniss zwischen der gesammten kinetischen Energie und der Energie der fortschreitenden Bewegung lediglich von der Natur des Gases, nicht aber von der Grösse der kinetischen Energie selbst und der mittleren Entfernung der Molecüle abhänge. Alsdann müssten die beiden specifischen Wärmen des Gases unabhängig von der Temperatur und vom Drucke sein; denn die specifische Wärme bei constantem Volumen ist in der That gleich der Zunahme der gesammten lebendigen Kraft, und die Zunahme der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung ist darin eine constante Grösse. Besteht nun ein constantes Verhältniss zwischen der Summe der kinetischen Energien der fortschreitenden Bewegungen und der Summe aller lebendigen Kräfte, so wird, wenn die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung in einem gewissen Maasse zunimmt, auch die gesammte Summe der lebendigen Kräfte in demselben Maasse zunehmen.

---

[1]) Clausius, Abhandlungen Bd. II, S. 233.

müssen. Die specifische Wärme bei constantem Volumen muss demnach eine unveränderliche Grösse sein. Die specifische Wärme bei constantem Drucke unterscheidet sich aber von der bei constantem Volumen lediglich durch das Wärmeäquivalent der Arbeit, welche das Gas leistet, wenn es sich frei unter constantem Drucke ausdehnt. Diese Arbeit aber ist immer die nämliche; die specifische Wärme bei constantem Drucke, bezogen auf die Gewichtseinheit, ist demnach ebenfalls unabhängig von Druck und Temperatur. Die Constanz der specifischen Wärme ist aber durch Regnault's treffliche Experimentaluntersuchungen [1]) innerhalb sehr weiter Grenzen nachgewiesen worden und man kann daher darin rückwärts eine Bestätigung der Clausius'schen Annahme erkennen, dass das Verhältniss der kinetischen Energien ein constantes und nur von der Qualität der Molecüle abhängiges sei.

3. Die mittleren Geschwindigkeiten der Molecüle.

Man kann auch sehr leicht die Grösse der Geschwindigkeit u der fortschreitenden Bewegung berechnen, welche nöthig ist, damit der Mittelwerth der lebendigen Kraft herauskommt, den wir annehmen müssen, um den Druck auf die Gefässwandungen erklären zu können. Wir gehen zu dem Zwecke von der Gleichung 2):

$$p \cdot v = \frac{n}{3} \cdot m \cdot u^2$$

aus. Dieselbe kann leicht dazu dienen, die Grösse u zu bestimmen, da man im Stande ist, alle anderen Stücke, welche sonst in der Formel vorkommen, numerisch auszudrücken. Man kennt zwar weder die Grösse n, die Anzahl der Atome, noch die Masse m jedes einzelnen derselben, man weiss aber, dass $m \cdot n$ die Masse des Gases, also gleich seinem Gewichte, dividirt durch die Acceleration der Schwere ist. Es ergiebt sich somit:

$$m \cdot n = \frac{v \cdot s}{g}$$

wenn man mit s das Gewicht der Volumeneinheit Gas bezeichnet, und es ergiebt sich für u der Ausdruck:

$$u = \sqrt{\frac{3 \cdot p \cdot g \cdot v}{v \cdot s}} = \sqrt{\frac{3 \cdot p \cdot g}{s}} \quad \ldots\ldots \quad 8)$$

Ehe wir aber an die Einsetzung der numerischen Werthe gehen, ist es nöthig zu zeigen, dass die oberste Gleichung auch homogen ist.

$p \cdot v$ ist eine Arbeitsgrösse d. h. das Product aus einem Gewichte und einer Länge; die Grösse $m \cdot n$ ist gleich dem Gewichte dividirt

---

[1]) Mémoires de l'Académie des Sciences Bd. XXVI.

durch eine Länge, und demnach ist auch die erste Seite, da $m \,.\, u$ mit dem Quadrate einer Strecke multiplicirt ist, das Product aus einem Gewichte und einer Länge, die Homogenität ist demnach vorhanden.

Bezeichnet man nun das specifische Gewicht eines Gases bei 0° der Centesimalscala oder 274° der absoluten Scala mit s_0 und bezeichnet s das specifische Gewicht bei t^0 der hunderttheiligen, oder T der absoluten Scala, so ist:

$$s = \frac{s_0 \,.\, 274}{T},$$

und demnach:

$$u = \sqrt{\frac{3 \,.\, p \,.\, g \,.\, T}{274 \,.\, s_0}}.$$

Setzt man hierin:

$$p = 10333 \text{ Kg.}$$
$$g = 9{,}81 \; m$$
$$s_0 = 1{,}293 \,.\, \varrho_0,$$

worin ϱ_0 die Dichte des Gases bei Null Grad, die der Luft gleich 1 gesetzt, bezeichnet, so ist:

$$u = 485 \,.\, \sqrt{\frac{T}{274 \,.\, \varrho_0}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 9)$$

Setzt man nach Regnault:

für Wasserstoff $\varrho_0 = 0{,}06926$
„ Stickstoff $\varrho_0 = 0{,}9714$
„ Sauerstoff $\varrho_0 = 1{,}1056$
„ Kohlensäure $\varrho_0 = 1{,}529$,

so findet man folgende

Tabelle für die Moleculargeschwindigkeiten[1] u einiger Gase.

	$T = 0 + 274$	$T = 100 + 274$	$T = 200 + 274$
	m	m	m
Wasserstoff	1843	2153	2424
Stickstoff	492	575	647
Sauerstoff	461	539	607
Kohlensäure	392	458	516

Es ist vielleicht nicht überflüssig, nochmals daran zu erinnern, dass dies die mittleren Geschwindigkeiten der fortschreitenden Bewegung

[1]) Auf Grund der Maxwell'schen Gastheorie werden wir späterhin etwas andere mittlere Geschwindigkeiten berechnen, welche sich von diesen nur durch einen constanten Factor unterscheiden.

sind, und dass die Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle bald beliebig grösser, bald beliebig kleiner als diese Zahlen sind.

Diese Zahlen sind unabhängig vom Drucke und ungefähr von der Ordnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles.

4. Die Anwendung der Fundamente der Clausius'schen Moleculartheorie auf die übrigen Aggregatzustände.

Während alle Vorgänger, welche versucht haben die Eigenschaften der Gase aus den Bewegungen der Molecüle zu erklären, sich lediglich auf den elastisch flüssigen Zustand beschränkt haben, ist Clausius insofern wesentlich weiter gegangen, als er die Betrachtungsweise auch auf die übrigen Aggregatzustände und die Vorgänge der Schmelzung und der Verdampfung mit Erfolg ausgedehnt hat [1]). Bewegungen der Molecüle werden von ihm in allen drei Aggregatzuständen angenommen.

Im **festen Zustande** ist die Bewegung derart, dass sich die Molecüle um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne diese, so lange nicht fremde Kräfte auf sie einwirken, ganz zu verlassen. Die Molecularbewegungen bei festen Körpern würde man daher als oscillatorische bezeichnen können. Auch diese können übrigens in mehrfacher Beziehung complicirt sein; die Bestandtheile der Molecüle (einzelne Atome, Atomgruppen, Aether) können nämlich um ihre Mittellagen im Molecüle hin- und herschwingen und ausserdem können die Molecüle als Ganzes um die Mittellage ihres Schwerpunktes schwingen und Drehschwingungen um den ruhend gedachten Schwerpunkt vollziehen.

In solchen Fällen, in welchen äussere Kräfte auf den Körper wirken, können auch dauernde Lagenänderungen der Molecüle bei Deformationen und elastischen Nachwirkungen (Viscosität) eintreten.

Im **flüssigen Zustande** haben die Molecüle keine bestimmten Gleichgewichtslagen mehr, sie können sich um ihren Schwerpunkt ganz herumdrehen, und auch der Schwerpunkt kann, selbst ohne Einwirkung äusserer Kräfte, seine Lage dauernd ändern. Die centrifugale Wirkung der Molecüle ist aber im Verhältniss zu ihrer gegenseitigen Anziehung nicht stark genug, um die Molecüle vollständig von einander zu trennen. Die Molecüle haften also nicht mehr an bestimmten Nachbarmolecülen, aber sie verlassen diese doch nicht von selbst, sondern unter Mitwirkung von Kräften, welche sie von anderen Molecülen erleiden. Es gelangen hierdurch die Molecüle zu anderen in ähnliche Lagen, wie die waren, in denen sie sich vorher in Bezug auf ihre Nachbarmolecüle befunden haben. Es findet dann in den Flüssigkeiten eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Molecüle statt, aber so, dass die Molecüle da-

---

1) Clausius, Abhandlungen Bd. II, Abhandlungen XIV: „Ueber die Art der Bewegungen, welche wir Wärme nennen", S. 236 bis 273.

durch nicht aus einander getrieben werden, sondern sich auch ohne äusseren Druck innerhalb eines gewissen Volumens halten.

Besonders der Vorgang der **Verdampfung** ist von Clausius weiterhin einer eingehenderen Erörterung unterzogen worden und wir haben schon früher, bei Besprechung der Verdampfungserscheinungen, gelegentlich von derselben Gebrauch machen müssen, um uns eine anschauliche Vorstellung von demselben bilden zu können.

Es wurde schon vorhin bemerkt, das in Flüssigkeiten ein Molecül bei seiner Bewegung in den Anziehungssphären seiner Nachbarmolecüle bleibe oder dass es diese nur verlassen würde, um dafür zu anderen Nachbarmolecülen in entsprechende Lagen zu kommen. Wir erinnern daran, dass nur die Mittelwerthe der Bewegungen einzelner Molecüle oder der mittlere Bewegungszustand einer grossen Anzahl von Molecülen bei einem stationären Wärmezustande constant bleibt, die Geschwindigkeiten der Molecüle an sich aber ausserordentlich verschieden sein und nach beiden Seiten hin von diesem Mittelwerthe weit abweichen können.

An der freien Oberfläche einer Flüssigkeit wird aber sehr häufig der Fall eintreten, dass ein Molecül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden und Drehbewegung mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolecülen fortgeschleudert wird, dass es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben seine Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus der Wirkungssphäre der in der Nähe gelegenen Molecüle der Flüssigkeitsoberfläche hinaus gelangt ist und nun in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume weiter fliegt. Ist der über der Flüssigkeit befindliche Raum leer, so werden die zuerst von der Flüssigkeit ausgestossenen Molecüle sich bis zur Berührung mit der Gefässwand, welche Flüssigkeit und Vacuum umschliesst, fortbewegen und werden nun theils von der Wand abprallen, theils von derselben als eine sich successive ansammelnde, condensirte Flüssigkeitsschicht zurückgehalten werden. Nachfolgende Molecüle werden in zunehmendem Maasse immer häufiger von ihrer geradlinigen Bahn abgelenkt werden, da sie von Zeit zu Zeit in die Wirkungsräume von Dampfmolecülen gelangen, welche sich bereits in dem Gefässraume über der Flüssigkeit befinden. Diese Molecüle verhalten sich in dem Raume ganz wie die Molecüle eines Gases, sie stossen gegen die Wände des Gefässes und üben auf dieselben einen mit ihrer Anzahl zunehmenden Druck aus. Eine dieser Wände des Raumes, in dem sich die von der Wirkung der Flüssigkeitsmolecüle befreiten Molecüle bewegen, wird aber von der Flüssigkeit selbst gebildet und diese wird, wenn die Molecüle gegen sie stossen, dieselben meist nicht abprallen lassen, sondern festhalten und in sich aufnehmen. Dieser Vorgang, dass die Molecüle die Flüssigkeitsoberfläche treffen und dieser wieder einverleibt werden, muss um so häufiger stattfinden, je mehr Molecüle sich im Dampfraume angesammelt haben. Die Dichte des Dampfes wird sich in Folge hiervon mit abnehmender Schnelligkeit einer Grenze nähern, welche erreicht wird, wenn in derselben Zeit gleichviele Molecüle

von der Oberfläche ausgesendet, als von derselben wieder aufgenommen und zurückgehalten werden. In diesem Grenzzustande ist der obere Gefässraum mit Dampf gesättigt, letzterer selbst ist, wie man sich ausdrückt, gesättigter Dampf.

Die Dichtigkeit des Dampfes, welche dazu nöthig ist, damit sich Aussendung und Aufnahme von Molecülen durch die Flüssigkeitsschicht fortwährend compensiren, muss um so grösser sein, je grösser die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolecüle, d. h. je grösser die innere kinetische Energie, d. i. die Temperatur derselben ist.

Wäre der atomistische Bau der Molecüle und wären die mittleren Bewegungszustände der Molecüle bekannt, so müsste man im Stande sein, auf theoretischem Wege die Beziehung abzuleiten, welche zwischen Dampfdruck und Temperatur besteht. Bis jetzt ist dies allerdings noch nicht möglich gewesen.

Es bedarf übrigens wohl kaum noch besonderer Erwähnung, dass das, was vom Verhalten der Flüssigkeitsoberfläche gegen den darüber befindlichen Dampf gesagt ist, in ganz ähnlicher Weise auch von den übrigen Wänden gilt, welche den mit Dampf erfüllten Raum begrenzen. Es schlägt sich etwas Dampf an denselben nieder, dieser wird zum Theil immer wieder verdampfen und zuletzt wird auch hier ein Zustand eintreten, in welchem Verdampfung und Niederschlag einander gleich sind. Die Menge des auf der Oberfläche der Wand condensirten Dampfes, welche zur Herstellung dieses stationären Zustandes nöthig ist, hängt ab von der Dichtigkeit des Dampfes im umschlossenen Raume, von der Temperatur des Dampfes und der Wand, und von der Kraft, mit welcher die Dampfmolecüle von der Wand angezogen werden.

Das Maximum, welches eintreten kann, ist die vollständige Benetzung der Wand durch niedergeschlagene Flüssigkeit; nachdem dies geschehen ist, verhält sich die Wand genau so, wie die freie Flüssigkeitsoberfläche.

Gesättigter Dampf in Berührung mit gleichartiger Flüssigkeit ist nach der soeben entwickelten Auffassung nicht eine individuell bestimmte Materie, sondern es findet ein beständiger Austausch von Molecülen zwischen ihm und der Flüssigkeit statt. Wenn beide Theile, Flüssigkeit und gesättigter Dampf, gleiche Temperatur haben, so ist auch im Mittel die kinetische Energie der Flüssigkeitsmolecüle und der Dampfmolecüle dieselbe. Ebenso wird sehr nahezu die kinetische Energie der von der Flüssigkeit ausgesandten und der von ihrer Oberfläche aufgenommenen Dampfmolecüle gleich gross sein. Die mittlere lebendige Kraft der von der Flüssigkeit und dem Dampfe ausgetauschten Molecüle ist aber durchschnittlich grösser als die mittlere kinetische Energie eines Molecüls der ganzen Masse, was vorzugsweise diejenigen Bestandtheile der Flüssigkeit veranlassen muss, in den Dampfraum einzutreten, deren kinetische Energie am grössten ist. So lange der Dampfraum noch nicht vollständig gesättigt ist, verliert die Flüssigkeit mehr Molecüle als sie aufnimmt, und diese Molecüle sind gerade diejenigen, welche am meisten zur Ge-

sammtenergie der Flüssigkeit beitragen; dies bedingt, dass die Flüssigkeit mehr lebendige Kraft verliert, als der Zahl verlorener Molecüle durchschnittlich entsprechen würde, und dies bedingt eine Abkühlung der Flüssigkeit, die Verdunstungskälte.

Die hier entwickelte Betrachtungsweise lässt ferner leicht erkennen, dass die Anwesenheit eines Gases in dem Raume über der Flüssigkeit die Verdampfung nicht hindern kann, wohl aber verzögern muss. Der Eintritt des Gleichgewichtszustandes, d. h. der Sättigung, wird verzögert werden, denn die von der Flüssigkeit entsendeten Molecüle werden schon durch die Molecüle des vorhandenen Gases von ihrer Richtung abgelenkt und zur Flüssigkeit zurückgetrieben. Ebenso können die Molecüle, welche sich im Dampfraume befinden, nicht so leicht zur Flüssigkeitsoberfläche zurückgelangen, da sie durch die Gasmolecüle abgelenkt und möglicherweise sogar in den Dampfraum zurückgeworfen werden. Da der von den Gasmolecülen wirklich absorbirte Raum ausserordentlich klein ist, so wird die auf die Raumeinheit erforderliche Anzahl von Dampfmolecülen dieselbe wie vorher sein müssen, damit durchschnittlich von der Flüssigkeit ebenso viele ausgesendet als von derselben aufgenommen werden. Alle bisher geführten Betrachtungen beziehen sich aber nur auf eine Verdampfung von der freien Oberfläche und sind nicht ohne Weiteres auf den Vorgang übertragbar, den wir als eine Dampfentwickelung aus der gesammten Masse, als Kochen, bezeichnen. Die Möglichkeit einer solchen Verdunstung, wie wir dieselbe soeben beschrieben, ist selbst für feste Körper denkbar, obgleich wohl nur selten einmal die Geschwindigkeit eines Molecüls der Oberfläche sich soweit über den Mittelwerth erheben wird, dass dasselbe, wenn gleichzeitig die Bewegungsrichtung eine günstige ist, aus der Wirkungssphäre seiner Nachbarmolecüle hinausgelangen kann.

Jedenfalls aber wird jede solche Verdunstung, bei welchem Aggregatzustande dieselbe auch stattfindet, zwar mit der Temperatur zunehmen, nicht aber an eine gewisse Minimaltemperatur gebunden sein.

Bei Flüssigkeiten können, zumal wenn denselben von unten und seitlich Wärme zugeführt wird, die an den Wandungen des Gefässes oder an vorhandenen Gasblasen anliegenden Molecüle sich unter Umständen mit so grossen Geschwindigkeiten aus einander bewegen, dass der Zusammenhang der Masse vorübergehend unterbrochen wird, d. h. dass sich unter Umständen Gruppen von Nachbarmolecülen aus den Wirkungssphären von Gruppen von Nachbarmolecülen hinausbewegen können. Eine solche Gruppe aus den Wirkungssphären ihrer Nachbarmolecüle herausgerissener Molecüle bewegt sich nun in dem entstandenen oder vorhandenen leeren Raume wie die Molecüle eines Gases; ist die kinetische Energie, mit der sie sich bewegen, stark genug und treten in gleicher Zeit mindestens ebenso viel neue Molecüle in den Raum ein, als von der Flüssigkeit wieder aufgenommen werden, so sind ihre Stösse im Stande, die getrennten Wandungen der Flüssigkeit getrennt zu erhalten, respective noch weiter

von einander zu entfernen. Dies wird dann eintreten, wenn zwischen Druck und Temperatur an der betreffenden Stelle die Beziehung stattfindet, durch welche der Druck gesättigten Dampfes mit der Temperatur verknüpft ist und welche als Grenzwerth schon beim Verdunsten erreicht werden konnte. Diese Dampfblase wird wachsen, bis der ihrem Volumen proportional wachsende Auftrieb den ihrem Querschnitte proportional wachsenden Bewegungswiderstand, respective die Adhäsion an der Gefässwand überwindet und die Dampfblase in der Flüssigkeit aufsteigt. Auf solche Weise entsteht die Erscheinung des Kochens, deren Eintritt an eine bestimmte dem Drucke entsprechende Minimaltemperatur gebunden ist [1].

Auch die Wärmeabsorption bei der Verdampfung oder Verflüssigung, sowie die Wärmeerzeugung bei der Verflüssigung oder Erstarrung, also die Thatsache der latenten Wärme findet durch die ausgeführte Betrachtungsweise ihre einfache und naturgemässe Erklärung.

Wenn die Molecüle eines Körpers ihre Lage in einer Richtung ändern, welche den zwischen den Molecülen wirkenden Kräften entgegengesetzt ist, so wird die kinetische Energie der Molecüle in Spannkraft oder potentielle Energie umgesetzt, die Wärmemenge muss folglich abnehmen.

Beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand entfernen sich die Molecüle zwar nicht vollständig aus ihren gegenseitigen Anziehungssphären, aber sie gehen aus bestimmten, den Molecularkräften angemessenen Lagen in andere Lagen über, wobei die Kräfte, welche sie in jener Lage zu erhalten suchen, überwunden werden müssen. Beim Uebergange in den Dampfzustand werden einzelne Molecüle der verdampfenden Flüssigkeit vollständig aus der Anziehungssphäre der Flüssigkeitsmolecüle entfernt und, um dies zu bewirken, muss eine gewisse Menge Arbeit oder kinetische Energie aufgewandt werden.

Ebenso leicht kann man sich vorstellen, dass beim Uebergange aus dem dampfförmigen in den flüssigen, oder aus dem flüssigen in den festen Zustand kinetische Energie (das ist Wärme) oder Arbeit gewonnen werden kann.

5. Einwände, welche gegen die Clausius'sche Theorie der molecularen Stösse erhoben worden sind.

Gegen die Clausius'sche Theorie sind von verschiedenen Seiten Einwendungen erhoben worden, deren Erörterung dazu beitragen wird, die Wahrscheinlichkeit der dieser Theorie zu Grunde liegenden Annahmen weiter zu unterstützen.

[1] Eine etwas abweichende Erklärung des Verdampfungs- und Condensationsprocesses ist von A. Handl gegeben worden: Ueber die Constitution der Flüssigkeiten. Sitzungsberichte der math.-naturw. Classe der k. k. Akademie zu Wien Bd. 55, II. Abthl. (1872), S. 377 bis 388.

Bei weiterem Verfolg der im Vorhergehenden entwickelten Anschauungen stellen sich in der That einige Schwierigkeiten entgegen. Der eine Theil derselben besteht in Wirklichkeit und kann nur dadurch beseitigt werden, dass man weitere Hypothesen zu Hülfe nimmt, durch welche die Grundannahmen unterstützt werden; ein anderer Theil der erhobenen Einwände ist jedoch nur scheinbar und beruht nur auf einer unvollkommenen mathematischen Verfolgung oder einem Missverständnisse der ursprünglichen Voraussetzungen.

Kurze Zeit nach der Publication der mehrfach citirten Clausius'schen Arbeit erhob der treffliche holländische Physiker und Meteorolog Bujs-Ballot [1]) folgende Einwände:

1) Es scheint schwierig einzusehen, auf welche Weise die von bewegten Molecülen gebildete Atmosphäre begrenzt bleiben kann und warum sich dieselbe nicht allmälig in den leeren, unendlichen Weltraum auflösen muss.

2) Es ist nicht begreiflich, wie ein derartig zusammengesetztes Gas Wärme strahlen, d. h. den umgebenden Aether in Schwingungen versetzen kann.

3) Man sollte glauben, dass sich die Mischung zweier Gase fast augenblicklich vollziehen müsse. Da der absolute Werth der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle einfacher Gase zwischen 400 und 1900 Meter liegt, sollte man vermuthen, dass wenn einem Gase der Zutritt zu einem anderweiten begrenzten Raume gestattet würde, so müssten sich die Molecüle infolge der enormen Geschwindigkeiten fast unmittelbar in diesen Raum verbreiten. Die Erfahrung zeigt aber, dass dem nicht so ist und ergiebt, dass die Diffusion der Gase nahezu nach denselben Gesetzen und beinahe ebenso langsam vor sich geht, wie bei den Flüssigkeiten.

Weiterhin hat besonders Jochmann in seinen „Beiträgen zur Theorie der Gase" [2]) folgende weitere Bedenken gegen die Moleculartheorie erhoben:

4) Jene Theorie sei den Nachweis schuldig geblieben, warum die Bedingung des Wärmegleichgewichtes zwischen zwei heterogenen Körpern darin besteht, dass die mittlere lebendige Kraft der Molecüle in beiden Körpern gleich gross sei.

5) Die Clausius'sche Theorie sei nicht im Stande über die Fortpflanzung des Schalles in gasförmigen Medien und die hydrodynamischen Eigenschaften der Gase genügende Rechenschaft zu geben. Er sagt darüber ungefähr Folgendes:

„Die bisher der Aeromechanik zu Grunde gelegte Vorstellung vom Drucke der Gase beruht wesentlich auf der Annahme einer

---

[1]) Bujs-Ballot, Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme und Elektricität nennen. Pogg. Ann. Bd. 103, S. 240 bis S. 253.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 159 bis 162.

gegenseitigen Abstossung der Gasmolecüle. Da die Krönig-Clausius'sche Hypothese diese Basis umstösst, so ist es ihre Sache, die auf derselben begründeten Gesetze der Aërodynamik, z. B. für das Ausströmen der Gase, von Neuem herzuleiten. Hat man bisher in der Aërostatik das Mariotte'sche Gesetz als eine Erfahrungsthatsache hinnehmen müssen, die nicht weiter erklärt, d. h. auf noch einfachere Grundvorstellungen zurückgeführt werden konnte, so befindet sich die neue Hypothese den aërodynamischen Problemen gegenüber in einer noch viel schlimmeren Lage.“ Und ferner: „So ist klar, dass die bisherige Ableitung den Gleichungen der Schallbewegung nicht nur nicht zulässig bleibt, sondern überhaupt keinen Sinn mehr hat. Beschränken wir uns auf den einfachsten Fall der linearen Schallbewegung, so ist zur Ableitung dieser Gesetze vor Allem die hydrodynamische Grundgleichung:

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{dp}{dx}$$

erforderlich, welche in Verbindung mit der Continuitätsgleichung und der bekannten Relation zwischen Druck und Dichtigkeit, unter Voraussetzung kleiner Condensationen die bekannte Differentialgleichung liefert. In dieser Gleichung bezeichnet t die Zeit, u die Geschwindigkeit parallel der x-Achse, ϱ die Dichtigkeit und p den Druck. Der Sinn der Gleichung ist, dass das Product der Masse und Beschleunigung eines zwischen zwei unendlich nahen parallelen Ebenen enthaltenen Gastheilchens gleich ist der Summe der bewegenden Kräfte, welche dasselbe von beiden Seiten erleidet, nämlich gleich der Summe der Kräfte $p\omega$ und $\left(-p + \frac{dp}{dx} \cdot dx\right) \cdot \omega$, wo ω den Querschnitt des die Gasmasse begrenzenden Cylinders bezeichnet.“ Er fährt dann (S. 160) fort: „Dass diese ganze Schlussweise bei Annahme der Krönig-Clausius'schen Theorie ihren Halt verliert, ist ohne Weiteres einleuchtend. Denn diese Theorie giebt zwar Rechenschaft über den Druck des Gases gegen eine äussere Wand, nicht aber über den Druck der Gastheilchen gegen einander. Dieser letztere, der sogenannte innere Druck wird bei Annahme der Krönig-Clausius'schen Theorie in einem vollkommenen Gase gar nicht existiren und andererseits in einem wirklichen Gase eine im Vergleich zum äusseren Drucke sehr kleine Grösse sein, von derselben Ordnung wie die Abweichungen vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze.“

6) Es ist endlich noch bemerkt worden, dass die Wärmebewegung von der fortschreitenden Bewegung des Gases als Ganzes überhaupt nicht zu unterscheiden sei und deshalb auf Widersprüche mit der Erfahrung führen müsste, wenn man die Consequenzen der Theorie in dem Falle des Ausströmens eines Gases in einen luftverdünnten Raum untersuchte.

Die ersten von Bujs-Ballot geltend gemachten Widersprüche sind durch Clausius in der Abhandlung „Ueber die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molecularbewegung gasförmiger Körper

von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden" [1]) und „Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper" [2]) entscheidend zurückgewiesen worden. Es hat sich gezeigt, dass die Theorie zu Folgerungen führt, welche mit den Erfahrungsthatsachen im vollständigen Einklange stehen. Ebenso haben die Untersuchungen Maxwell's in der Abhandlung „On the dynamical theory of gases" [3]) das Irrige der Jochmann'schen Auffassung dargethan. Was jedoch den vierten Einwand betrifft, so ist dieser allerdings lediglich durch Zuhülfenahme weiterer Hypothesen zu erledigen.

Wir werden uns im Folgenden mit einer genaueren Erörterung der einzelnen Einwendungen beschäftigen.

6. Besprechung des ersten und zweiten Einwurfes von Bujs-Ballot; Bestimmung der mittleren Weglänge der Molecüle.

Wir entlehnen die nächst folgende Betrachtung der bereits citirten Clausius'schen Abhandlung [1]).

P_x möge die Wahrscheinlichkeit bezeichnen, welche vorhanden ist, dass ein Molecül den Weg x geradlinig und mit gleichförmiger Geschwindigkeit durchlaufe, ohne in die Wirkungssphäre eines der anderen Molecüle zu gelangen. Die Grösse P_x bezeichnet alsdann, wenn man eine sehr grosse Zahl von Molecülen betrachtet, das Verhältniss der Anzahl dieser Molecüle, welche den Weg x ohne Störung durchlaufen, zur Gesammtzahl der betrachteten Molecüle.

Beobachtet man ein Molecül recht lange Zeit hindurch, so ist P_x auch das Verhältniss der Anzahl Male, welche das Molecül den Weg x oder einen längeren durchlaufen hat, ohne die Wirkungssphäre eines anderen Molecüles zu durchschneiden zu der Anzahl Male, in dem die Bewegungsrichtung oder Geschwindigkeit überhaupt in der ganzen Zeit geändert worden ist.

Unter Wirkungssphäre eines Molecüles versteht man hierbei immer eine Kugelfläche, welche um den Schwerpunkt des Molecüles construirt werden kann, bis zu welcher sich der Schwerpunkt eines anderen Molecüles nähern kann, ohne dass ein Abprallen eintritt.

Betrachtet man nun eine sehr grosse Anzahl N von Molecülen, so so wird $N.P_x$ derjenige Bruchtheil dieser Molecüle sein, welche einen Weg x ohne Störung durchlaufen. Die Anzahl Molecüle hingegen, welche eine Strecke $x + dx$ ohne Störung durchlaufen, $N.P_{x+dx}$, wird:

---

1) Clausius, Abhandlungen Bd II, S. 260 bis 276.
2) Clausius, Abhandlungen Bd. II, S. 277 bis 326.
2) Maxwell, Phil. mag. 4. Serie, Bd. 19, S. 19 u. Bd. 20, S. 21.

$$N \cdot P_{x+dx} = N \cdot \left(P_x + \frac{\partial P_x}{\partial x} \cdot dx\right)$$

sein.

Die Differenz $N \cdot P_x - N \cdot P_{x+dx}$ wird die Anzahl der Molecüle ergeben, welche auf der Strecke dx eine Störung erleiden. Demnach ist die Anzahl unter den N Molecülen, welche den Weg x und keinen grösseren durchlaufen, ohne in die Wirkungssphären anderer Molecüle zu gerathen, gleich:

$$- N \cdot \frac{\partial P_x}{\partial x} \cdot dx.$$

Hat man nun unter den N Molecülen N_0, welche einen Weg x_0, N_1 Molecüle, welche einen Weg x_1, N_2 Molecüle, welche einen Weg x_2 durchlaufen u. s. f., so ist der Quotient:

$$\frac{N_0 \cdot x_0 + N_1 \cdot x_1 + N_2 \cdot x_2 + \ldots}{N_0 + N_1 + N_2 + \ldots} = \frac{N_0 \cdot x_0 + N_1 \cdot x_1 + N_2 \cdot x_2 + \ldots}{N}$$

die mittlere Weglänge eines Molecüles.

Demnach wird, da $- N \cdot \frac{\partial P_x}{\partial x} \cdot dx$ die Anzahl Molecüle bezeichnet, welche die Strecke x, und auch gerade nur diese, ohne Störung durchläuft, die mittlere Weglänge λ im vorliegenden Falle:

$$\lambda = -\int x \cdot \frac{N \cdot \frac{\partial P_x}{\partial x} \cdot dx}{N},$$

oder:

$$\lambda = -\int x \cdot \frac{\partial P_x}{\partial x} \cdot dx \quad \ldots \ldots \quad 10)$$

sein.

Auch die Grenzen, zwisehen denen man das Integral zu nehmen hat, um die mittlere Weglänge zu finden, sind leicht zu finden; man muss nämlich alle Werthe von x in Rechnung ziehen, welche überhaupt vorkommen können, also sowohl den unendlich kleinen Weg $x = 0$, welcher dem sofortigen Zusammenstosse mit einem unendlich benachbarten Molecüle entspricht, als auch den grössten Werth der Distanz, die ein Molecül durchlaufen kann, ohne eine Störung durch ein anderes zu erfahren, und das ist unzweifelhaft ein wenigstens im Vergleich zur mittleren Distanz zweier Molecüle unendlich grosser Weg. Den mittleren Abstand der Molecüle wählt man bei diesen Untersuchungen zweckmässigerweise zur Einheit.

Demnach ist die mittlere Weglänge λ, welche im Mittel von einem Molecüle zwischen zwei Zusammenstössen zurückgelegt wird:

$$\lambda = -\int_0^\infty x \cdot \frac{\partial P_x}{\partial x} \cdot dx \quad \ldots \ldots \quad 11)$$

und zwar liegt dieser Formel keine andere Voraussetzung zu Grunde, als die, dass der Wärmezustand stationär und die Masse des Gases homogen sei.

Um diese mittlere Weglänge λ, welche ein Molecül zwischen zwei Zusammenstössen geradlinig und gleichförmig durchläuft, numerisch zu bestimmen, hat man demnach nur nöthig, die Grösse P_x zu bestimmen.

Wir betrachten ein beliebiges Molecül, welches sich nach irgend einer Richtung bewegt, und theilen die Gasmasse durch parallele Ebenen, welche auf dieser Richtung normal sind, in gleich dicke Schichten. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Molecül die erste dieser Schichten durchläuft, ohne dabei in die Wirkungssphäre eines anderen Molecüls zu gerathen, möge mit a bezeichnet werden. Die Dicke aller Schichten möge von vornherein gleich der Einheit, d. h. in diesem Falle gleich der mittleren Distanz zweier Molecüle gesetzt werden. An der hinteren Begrenzungsebene der ersten Schicht angekommen, ist die Wahrscheinlichkeit, die zweite Schicht ohne Störung zu passiren, ebenfalls a. Die Wahrscheinlichkeit beide Schichten geradlinig und mit ungeänderter Geschwindigkeit zu durchlaufen ist demnach a^2. Setzt man diese Betrachtung weiter fort, so ergiebt sich, dass die Wahrscheinlichkeit, dass das gegebene Molecül die Strecke von der Länge x ohne Störung durchläuft, gleich a^x ist.

Es ist demnach:

$$P_x = a^x$$

die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molecül die Länge x ohne Störung durchläuft.

Da a seiner Bedeutung nach, als eine Wahrscheinlichkeit, ein echter Bruch sein muss, so kann man auch:

$$a = e^{-\alpha}$$

setzen, wo e die Basis der natürlichen Logarithmen und:

$$-\alpha = lognat\ a$$

ist.

Demnach ist:

$$P_x = e^{-\alpha \cdot x} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 12)$$

Führt man dies ein, so ergiebt sich aus Gl. 11 (S. 47):

$$\lambda = -\int_0^\infty x \cdot \frac{\partial\left(e^{-\alpha \cdot x}\right)}{\partial x} \cdot dx.$$

Es ist nun aber:

$$\frac{\partial\left(e^{-\alpha \cdot x}\right)}{\partial x} = -\alpha \cdot e^{-\alpha \cdot x}.$$

Wenn man theilweise integrirt, findet man:

$$\int \alpha . x . e^{-\alpha . x} . dx = \alpha . x . \left\{ -\frac{1}{\alpha} . e^{-\alpha . x} \right\} - \alpha . \int \left(-\frac{1}{\alpha} . e^{-\alpha . x} \right) . dx$$

$$= -x \, . \, e^{-\alpha . x} + \int e^{-\alpha . x} dx$$

$$= e^{-\alpha . x} . \left(-x - \frac{1}{\alpha} \right) .$$

Demnach ist:

$$\lambda = \Big/_{0}^{\infty} e^{-\alpha . x} . \left(-x - \frac{1}{\alpha} \right) .$$

Nun ist aber:

$$\left(x \, . \, e^{-\alpha . x} \right)_{x = \infty} = \left(\frac{1}{\frac{e^{\alpha x}}{x}} \right)_{x = \infty} = \frac{1}{\infty} = 0$$

$$\left(e^{-\alpha . x} \right)_{x = \infty} = 0$$

und demnach:

$$\lambda = \frac{1}{\alpha} . \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 13)$$

Gelingt es also die Grösse α zu bestimmen, so ist deren reciproker Werth die gesuchte mittlere Weglänge.

Da wir weder die Radien der Wirkungssphären der Molecüle, noch die Grösse des Abstandes der Molecüle kennen, so kann es sich zunächst nicht um eine Bestimmung der Grösse λ in absolutem Maasse, z. B. in Metern, handeln, sondern lediglich um eine Bestimmung der Grössenordnung [1]). Mit Rücksicht darauf kann man das Problem der Ermittelung des Werthes von α im wirklich vorliegenden allgemeinen Falle zunächst auf ein einfacheres zurückführen, sofern nur dadurch die Grössenordnung des Werthes von α nicht geändert wird.

Ein einzelnes Molecül, welches wir betrachten, bewegt sich bei einem Gase zwischen lauter Molecülen, welche sich ebenfalls bewegen. Anstatt diesen verwickelten Fall gleich von Anfang an zu betrachten, denken wir uns, dass nur ein Molecül sich bewege, während alle übrigen in gleichem Abstande ihrer mittleren Entfernung festgehalten würden. Die Lösung dieser Aufgabe ist jedenfalls wesentlich einfacher, als die Behandlung des wirklichen; es lässt sich jedoch leicht übersehen, dass der Werth, den man unter dieser Voraussetzung für α findet, von derselben Grössenordnung sein muss, wie der, welcher im Allgemeinen für den Fall gilt, der den wirklichen Verhältnissen entspricht.

Es kann dadurch, dass man die sich sonst stationär bewegenden Molecüle der homogenen Gasmasse in ihren Mittellagen fixirt denkt, zwar die An-

[1]) Eine Bestimmung des absoluten Werthes der mittleren Weglänge wird späterhin mit Hülfe der Constanten der inneren Reibung der Gase vorgenommen werden.

zahl der Zusammenstösse eines betrachteten bewegten Molecüls mit den übrigen, nicht aber die Grössenordnung dieser Anzahl geändert werden. Man kann das Molecül mit einem Projectile vergleichen, welches gegen eine Scheibe geschossen wird, in welcher sich eine Oeffnung befindet; in dem einen Falle ist diese Oeffnung fest, im anderen Falle in durchaus unregelmässiger Weise bewegt. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Projectil durch die Oeffnung hindurchgeht, ist (wie wir später sehen werden) im zweiten Falle grösser als im ersten. Wir finden also zunächst eine grössere Zahl als die gesuchte; die auf diese Weise bestimmte mittlere Weglänge, während der sich ein Molecül ohne Störung bewegt, wird zwar grösser, aber von derselben Grössenordnung als die in Wirklichkeit vorhandene sein.

Wir nehmen also jetzt an, dass alle Molecüle mit Ausnahme des einen betrachteten in ihrer mittleren Lage fixirt sind und demnach ein allseitig gleichartiges räumliches Netz gleich weit von einander abstehender Molecüle bilden. Der Einfachheit wegen nehmen wir an, die Anordnung der Molecüle sei derart, dass die Nachbarmolecüle in den Ecken von Würfeln liegen, deren Seiten unter sich gleich und zwar gleich dem mittleren Molecularabstande δ sind.

Zunächst bestimmen wir die Grösse der Wahrscheinlichkeit P_δ, dass das bewegte Molecül eine Schicht von der Dicke δ durchlaufe, ohne hierbei in die Wirkungssphäre eines Molecüls der Schicht zu gerathen.

Es ist nach der allgemeinen Formel 12) (S. 48):

$$P_\delta = e^{-\alpha_1 \cdot \delta},$$

wobei an Stelle von α diesmal ein Buchstabe α_1 gewählt ist, weil sich diese Rechnung auf den Fall bezieht, dass die Molecüle fest stehen.

Da voraussichtlich nach unserer Annahme über die Constitution der Gase P_δ sehr gross sein muss, so wird δ sehr klein sein und wir können uns bei der Reihenentwickelung der Exponentialgrösse mit den beiden ersten Gliedern begnügen, so dass man hat:

$$P_\delta = 1 - \alpha_1 \delta.$$

P_δ kann aber noch unmittelbar durch folgende Betrachtung bestimmt werden.

Wir ziehen uns in gleichen Abständen gleich δ lauter parallele zur Bewegungsrichtung des Molecüls senkrechte Ebenen. Alsdann ist P_δ die Wahrscheinlichkeit, dass das Molecül die erste dieser Schichten ohne Störung passirt. Betrachtet man nun ein beliebig grosses, irgendwo begrenztes Stück S einer solchen Ebene, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass das bewegte Molecül diese Schicht mit der Basis S ungehindert durchläuft, leicht zu finden.

Bezeichnen wir die Radien der Wirkungssphären der Molecüle mit ϱ, so kommt die zu beantwortende Frage darauf hinaus, wie gross ist die Wahrscheinlichkeit, dass das bewegte Molecül ausserhalb des Ab-

standes ϱ an den festen Molecülen der Schicht vorüber geht? Ist nun M die Anzahl der in der Schicht von der Grundfläche S und der Dicke δ enthaltenen Molecüle, so können wir uns die Molecüle sammt ihren Wirkungssphären sämmtlich auf die Vorderfläche S normal projicirt denken. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molecül ungehindert durch die Schicht hindurchgeht, ist dann gleich der Wahrscheinlichkeit, dass das Molecül in der Vorderfläche nicht einen der Kreise trifft, welche die Projection der Wirkungssphären der Molecüle bilden. Die von diesen Kreisen bedeckte Fläche ist $M \cdot \pi \cdot \varrho^2$. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit, beim Durchlaufen der Fläche S einen dieser Kreise zu treffen, gleich dem Verhältniss des von den Kreisen bedeckten Flächeninhaltes zur Gesammtfläche, d. h. gleich $\frac{M \cdot \pi \cdot \varrho^2}{S}$. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molecül ungehindert durch die Schicht passirt, ist demnach:

$$P_\delta = 1 - \frac{M \cdot \pi \cdot \varrho^2}{S} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 14)$$

Die ganze Aufgabe kommt demnach nunmehr darauf hinaus, das Verhältniss $\frac{M}{S}$ der in der Schicht mit der Basis S und der Höhe δ vorhandenen Anzahl Molecüle M zum Flächeninhalt zu bestimmen.

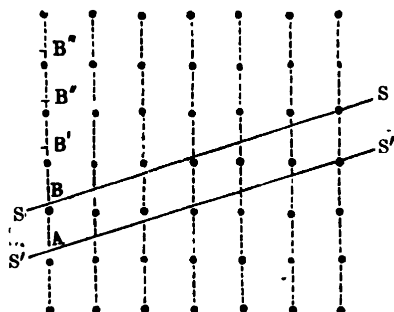
Man kann sich die in dem cubischen Netze gruppirten Molecüle auf unter sich äquidistanten parallelen geraden Linien in gleichen Abständen angeordnet denken, so dass sowohl die Parallelen unter sich, als zwei Nachbarmolecüle auf derselben Geraden immer um δ von einander abstehen. Fig. 2 (a. f. S.) zeigt einen Querschnitt eines solchen Netzes. Betrachtet man eine Strecke L auf einer dieser parallelen Geraden, so liegen auf derselben $\frac{L}{\delta}$ Molecüle. Hierbei können wir, wenn L im Vergleich zu δ sehr gross ist, $\frac{L}{\delta}$ als eine ganze Zahl ansehen, da alsdann der bei der Division etwa bleibende Bruch gegen die ganze Zahl vernachlässigt werden kann. Die Oberfläche S wird nun aber von einer sehr grossen Anzahl solcher parallelen Geraden getroffen, diese Anzahl möge H sein, und zwar schneidet die Schicht von der Dicke δ aus jeder solchen Geraden die Länge $\frac{\delta}{\cos \varphi}$ ab, wenn φ der Neigungswinkel der Schaar von Parallelen gegen die Ebene S ist. Es kann behauptet werden, dass alsdann

$$\frac{H \cdot \delta}{\delta \cdot \cos \varphi} = \frac{H}{\cos \varphi}$$

die Anzahl Molecüle darstellt, welche innerhalb der Schicht liegen, deren Basis S und deren Höhe δ ist. Es lässt sich nämlich zeigen, dass die Anzahl der in der Schicht enthaltenen Molecüle ebenso gross ist, als die

Anzahl Molecüle, welche auf einer Geraden liegt, deren Länge gleich der Summe aller abgeschnittenen, in der Schicht enthaltenen Stücke der Parallelen ist. Um dies anschaulich zu machen, genügt es, einen Nor-

Fig. 2.



malschnitt zur Ebene S zu betrachten, in dem die einzelnen Molecüle quadratisch angeordnet sind. SS und $S'S'$ mögen die Spuren der Ebene S und ihrer Parallelebene sein; der Winkel, unter dem ihre Normale gegen die parallelen Geraden geneigt ist, muss demnach φ, der Abstand derselben δ sein. Ausserdem denke ich mir in gleichen Abständen δ eine Anzahl Hülfsgerade parallel zu S und S' durch B', B'', B'' etc. gezogen und behaupte, dass man unter der grossen Zahl der zwischen $SSS'S'$ liegenden Theile der Parallelen immer einen finden wird, welcher bezüglich der Stellung des Molecüles zu den Begrenzungspunkten genau gleich BB' ist, dann auch einen, welcher genau gleich $B'B''$ ist u. s. f. Man kann also sagen, die Anzahl der zwischen SS' auf den abgeschnittenen Parallelstücken liegenden Molecüle ist gleich der Anzahl Molecüle, welche auf einer Strecke einer solchen Parallelen liegen, welche gleich der Summe der einzelnen abgeschnittenen Strecken ist. Demnach ist, wie wir schon sagten, $\frac{H}{\cos\varphi}$ die Anzahl der in $SS'S'S$ enthaltenen Molecüle.

Nunmehr ist nur noch H, die Anzahl der parallelen Geraden, zu bestimmen, welche S treffen. Denken wir uns über S einen Cylinder construirt, dessen Axe den parallelen Geraden parallel ist, so müssen in diesem Cylinder soviele solcher parallelen Geraden enthalten sein, als der Normalschnitt des Cylinders Quadrate von der Seite δ enthält. Die Neigung der parallelen Geraden gegen die Normale auf SS war φ, demnach ist der Flächeninhalt des Normalschnittes $= S \, . \, \cos\varphi$ und demnach:

$$H = \frac{S \, . \, \cos\varphi}{\delta^2}$$

Demnach ist

$$M = \frac{H}{\cos\varphi}$$

und die Anzahl der in $SS'S'S$ enthaltenen Molecüle:

$$M = \frac{S}{\delta^2}.$$

Setzt man dies in Formel 14) ein, so ergiebt sich endlich:

$$P_\delta = 1 - \frac{\pi \cdot \varrho^2}{\delta^2}.$$

Vergleicht man dies mit der Formel:

$$P_\delta = 1 - \alpha_1 \cdot \delta,$$

so ergiebt sich unmittelbar, dass $\lambda_1 = \frac{1}{\alpha_1}$, die mittlere Weglänge, im Falle, dass die Molecüle alle in ihren Mittellagen feststehen,

$$\frac{1}{\alpha_1} = \frac{\delta^3}{\pi \cdot \varrho^2}$$

ist.

Nun ist aber, wenn N die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle und δ den mittleren Molecularabstand bezeichnet:

$$N = \frac{1}{\delta^3}.$$

Die mittlere Weglänge λ_1 eines Molecüls in einem Netze gleich weit abstehender, unbeweglicher Molecüle ist demnach:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\pi \cdot \varrho^2 \cdot N} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 15)$$

Wenn wir auch im Vorhergehenden schon darauf aufmerksam gemacht haben, dass die mittlere Weglänge in dem von uns untersuchten Falle nicht von anderer Grössenordnung sein kann, als in der Wirklichkeit, in der wir es mit durchaus unregelmässig bewegten Molecülen zu thun haben, so ist es doch von Interesse zu untersuchen, in welcher Grössenbeziehung die mittleren Weglängen λ_1 und λ in beiden Fällen zu einander stehen [1]).

Bezeichnet man die Wahrscheinlichkeit, dass das bewegte Molecül auf dem Wege dx eine Störung durch andere Molecüle erleidet, mit $\alpha . dx$ und ist dt die Zeit, welche nöthig ist, um dx zu durchlaufen, so ist $\beta . dt$ die Wahrscheinlichkeit, dass eine Störung in der Zeit dt stattfindet. Hieraus folgt, da $\alpha \cdot dx$ und $\beta \cdot dt$ zwei verschiedene Ausdrücke für dieselbe Wahrscheinlichkeit sind, dass:

$$\alpha \cdot dx = \beta \cdot dt,$$

1) Wir folgen auch hier Clausius: Abhandlungen, Bd. II, Anmerkung zu S. 265.

somit:

$$\beta = \alpha \cdot \frac{dx}{dt} = \alpha \cdot u$$

ist, wenn u die Geschwindigkeit des bewegten Molecüles bedeutet.

Bezeichnet nun β_1 den speciellen Werth von β, welcher dem Werthe α_1, d. h. der Annahme entspricht, dass das bewegte Molecül zwischen ruhenden hindurchlaufe, so ist:

$$\beta_1 = \alpha_1 \cdot v = \pi \cdot \varrho^2 \cdot N \cdot v.$$

Wir stellen uns zunächst vor, es sei den vorher ruhenden Molecülen des Systemes eine gleichförmig fortschreitende Bewegung nach einer Richtung ertheilt worden, welche mit der Bewegungsrichtung des betrachteten Molecüls einen Winkel φ einschliesst. Die Geschwindigkeit der Bewegung möge v sein.

Man kann diesen Fall ohne Weiteres auf den vorhin betrachteten zurückführen, wenn man das bewegte Molecülsystem als ruhend annimmt, und dafür dem einzelnen betrachteten Molecül gleichzeitig die Geschwindigkeit u und die Geschwindigkeit $-v$ beilegt, welche einen Winkel φ mit u einschliesst. Alsdann ist die Wahrscheinlichkeit β, dass das betrachtete Molecül in der Zeit dt in die Wirkungssphäre eines anderen gerathe, gleich:

$$\beta = \pi \cdot \varrho^2 . N . \sqrt{u^2 + v^2 + 2u \cdot v \cdot \cos\varphi} \quad . \; . \; . \quad 16)$$

Wir nehmen nun weiter an, dass die Geschwindigkeiten nicht alle parallel gerichtet seien, sondern alle möglichen Richtungen besitzen und auch bezüglich ihrer Grösse innerhalb ziemlich weitabstehender Grenzen nach beiden Seiten von dem Mittelwerthe abweichen. Alsdann wird die Wahrscheinlichkeit $B \cdot dt$, dass das betrachtete bewegte Molecül in der Zeit dt eine Bewegungsänderung erfahre, der Mittelwerth der Wahrscheinlichkeit $\beta \cdot dt$ sein, den man erhält, wenn man für v und φ die verschiedenen Werthe einsetzt, welche in Wirklichkeit vorkommen.

Anstatt aber für v wirklich verschiedene Werthe einzuführen, kann man sich damit begnügen, für v den Mittelwerth $\overline{v}$ einzusetzen [1]). Dieser Mittelwerth $\overline{v}$ repräsentirt alsdann aber auch die mittlere Geschwindigkeit des betrachteten Molecüles, es ist also auch $u = \overline{v}$.

Wir finden demnach:

$$\beta = \pi \cdot \varrho^2 \cdot N \cdot \sqrt{2\,v^2 \cdot (1 + \cos\varphi)} = 2\pi \cdot \varrho^2 \cdot N \cdot \overline{v} \cdot \cos\frac{\varphi}{2}.$$

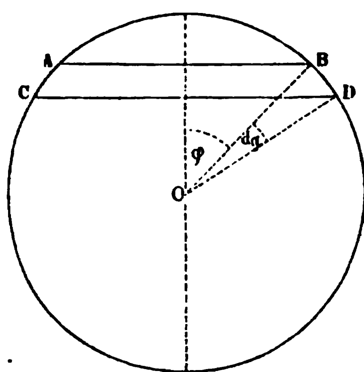
B mag der Mittelwerth dieses Ausdruckes sein, den man erhält, wenn man für φ alle möglichen Werthe einsetzt.

---

[1]) Schon früher haben wir festgestellt, dass wir den Mittelwerth einer Grösse x mit $\overline{x}$ bezeichnen wollen. Wir werden später zeigen, dass $\overline{v^2}$ und $\overline{v}^2$ nicht einander gleich und ebenso, dass $\overline{v}$ und die mittlere relative Geschwindigkeit verschieden sind. Auf die hierdurch nöthig werdenden Correctionen wollen wir bei Besprechung der Maxwell'schen Arbeiten ausführlich zurückkommen.

Dieser Mittelwerth lässt sich leicht auf folgende Weise bestimmen: Die Anzahl Moleculе, deren Bewegungsrichtungen mit der Bewegungsrichtung des betrachteten Moleculs Winkel bilden, welche zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegen, verhalten sich zur Anzahl aller vorhandenen Moleculе wie die Fläche einer Kugelzone mit dem Polarwinkel φ und einer Breite $d\varphi$ sich zur ganzen Kugeloberfläche verhält. Die Höhe einer solchen Kugelzone aber ist (man sehe Fig. 3) $r \,.\, \sin\varphi \,.\, d\varphi$, folglich ihr Flächeninhalt gleich $2\pi \,.\, r^2 \,.\, \sin\varphi \,.\, d\varphi$. Demnach ist das gesuchte Verhältniss gleich:

Fig. 3.



$$\frac{2\pi r^2 \,.\, \sin\varphi \,.\, d\varphi}{4\pi r^2} = \frac{\frac{1}{2}\sin\varphi \,.\, d\varphi}{1}.$$

Man findet demnach den Mittelwerth, wenn man den vorigen Ausdruck mit $\frac{1}{2}\sin\varphi \,.\, d\varphi$ multiplicirt und dann von 0 bis π integrirt. Nun ist aber:

$$\int_0^\pi \frac{\sin\varphi \,.\, \cos\frac{\varphi}{2}\, d\varphi}{2} = \int_0^\pi 2 \,.\, \cos^2\frac{\varphi}{2} \cdot \sin\frac{\varphi}{2} \cdot d\,\frac{\varphi}{2}$$

$$= -\frac{2}{3} \Big/_0^\pi \cos^3\frac{\varphi}{2} = \frac{2}{3}.$$

Demnach ist:

$$B = \frac{4}{3} \cdot \pi \,.\, \varrho^2 \,.\, N \,.\, \bar{v} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 17)$$

Unter den Verhältnissen, welche wirklich in einem Gase vorkommen, ist demnach die Wahrscheinlichkeit $B \,.\, dt$, dass ein Molecül in der Zeit dt in die Wirkungssphäre eines anderen Molecüls gelangt, gleich:

$$B \,.\, dt = \frac{4}{3} \cdot \pi \,.\, \varrho^2 \,.\, N \,.\, \bar{v} \,.\, dt.$$

Dies ist aber auch die Wahrscheinlichkeit $\alpha \,.\, dx$, dass ein Molecül auf dem Wege dx eine Bewegungsänderung erfahre, wenn dx den in der Zeit dt zurückgelegten Weg bezeichnet, demnach ist:

$$\alpha \,.\, dx = B \,.\, dt$$

und somit:

$$\alpha = \frac{B}{v}.$$

Demnach ist mit Rücksicht auf den in 17) für B gefundenen Werth:

$$\alpha = \frac{4}{3} \cdot \pi \,.\, \varrho^2 \,.\, N.$$

Nunmehr ist das Problem vollkommen gelöst.

Man erinnere sich daran, dass α, α_1 Coëfficienten sind, derart, dass $e^{-\alpha\delta}$ etc. die Wahrscheinlichkeit darstellt, dass ein Molecül eine Schicht von der Dicke δ ohne Bewegungsänderung durchlaufe und dass demnach die reciproken Werthe dieser Coëfficienten die mittleren Weglängen sind, welche unter den vorausgesetzten Verhältnissen von einem Molecül durchlaufen werden.

Demnach ist die mittlere Weglänge λ, welche ein Gasmolecül durchläuft:

$$\lambda = \frac{3}{4 \,.\, \pi \,.\, \varrho^2 \,.\, N} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 18)$$

Hierin bedeutet ϱ den Radius der Wirkungssphäre eines Molecüles und N die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle.

Um über die numerischen Beziehungen einigermaassen ins Klare zu kommen, ersetzen wir wiederum N durch $\frac{1}{\delta^3}$ und bilden den Quotienten $\frac{\lambda}{\varrho}$. Es ist:

$$\frac{\lambda}{\varrho} = \frac{\delta^3}{\frac{4}{3} \cdot \pi \,.\, \varrho^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 19)$$

Nun ist aber $\frac{4}{3} \cdot \varrho^3 \,.\, \pi$ das Volumen der Wirkungssphäre eines Molecüls und δ^3 das Volumen, in welchem im Mittel gerade nur ein Molecül enthalten ist. Multiplicirt man Zähler und Nenner des Verhältnisses mit N, der Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle, so ist:

$$\frac{\lambda}{\varrho} = \frac{N \,.\, \delta^3}{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \varrho^3 \,.\, \pi}$$

und diese Gleichung lässt sich in dem von Clausius gefundenen Satze aussprechen:

Die mittlere Weglänge eines Molecüls verhält sich zum Radius der Wirkungssphäre, wie der von dem Gase eingenommene Raum zu dem Theile des Raumes, welcher von den Wirkungssphären der Molecüle ausgefüllt wird.

Die Zahl N müssen wir als sehr beträchtlich ansehen, da aber ϱ sehr klein ist, so wird immerhin λ noch eine sehr kleine Grösse sein; ja man kann sogar sagen, dieselbe wird für unsere Sinne verschwindend klein sein.

Weiter kann man die numerische Rechnung nicht führen, da weder ϱ noch δ selbst für irgend ein Gas bekannt sind; aber schon dieser von Clausius entwickelte Satz zeigt, wie unbegründet die Einwände gewesen sind, die man gegen die Gastheorie erhoben hat.

Die Theorie, welche den Druck des Gases gegen die Gefässwände durch Stösse geradlinig bewegter Molecüle erklärt, führt nicht zu dem Schlusse, dass zwei aneinander grenzende Gasmassen sich schnell und stürmisch mischen müssen, sondern dass nur eine verhältnissmässig kleine Anzahl von Molecülen schnell in grössere Entfernung gelangen kann, während die Hauptmassen sich nur allmälig an den Grenzflächen mischen können. Die von Buys-Ballot gezogene Consequenz, dass die Gastheilchen den Raum eines Zimmers in einer Secunde einige hundert Mal durchlaufen müssten, ist der Theorie durchaus fremd.

Für die Erörterung vieler Probleme hat es sich als eine genügende Annäherung der Wahrheit herausgestellt, wenn man annimmt, die Molecüle wirkten nicht merklich in den Entfernungen auf einander, sondern sie verhielten sich wie elastische Kugeln[1]).

Stellt man sich die Molecüle als elastische oder heftig rotirende und daher scheinbar elastische Kugeln vor, welche keine merklichen Kräfte auf einander ausüben, so können die in dieser Weise vorgestellten Molecüle einander nicht näher kommen als bis zur Berührung ihrer Oberflächen. Dann können sich also die Mittelpunkte dieser Kugeln nur bis auf eine Entfernung nähern, welche gleich dem doppelten Radius der Kugeln ist. Demnach muss man dann den Radius $r = \frac{\varrho}{2}$, gleich dem halben Radius der Wirkungssphäre setzen, da wir früher den Radius ϱ der Wirkungssphäre als den Halbmesser derjenigen um den Schwerpunkt des Molecüls construirten Kugelfläche definirt haben, bis zu deren Oberfläche der Schwerpunkt eines anderen Molecüles sich ihm nähern kann, bevor ein Abprallen eintritt.

Daraus folgt, dass das Volumen der elastischen Molecüle gleich einem Achtel des Volumens der Wirkungssphäre ist und man kann den vorhin aufgestellten Satz in folgender Form aussprechen:

Die mittlere Weglänge eines Molecüles verhält sich zu einem Achtel seines Halbmessers, wie der vom Gase im Ganzen eingenommene Raum zu dem Theile des Raumes, welcher von den Molecülen wirklich ausgefüllt wird.

---

[1]) Stefan zeigte z. B., dass diese Annahme für Ableitung der Diffusionsgesetze aus der Gastheorie genügt. Wiener Ber., Bd. 65, S. 336.

7. Zweite Clausius'sche Methode zur Berechnung der mittleren Weglänge.

In einer späteren Abhandlung[1]) hat Clausius noch auf wesentlich anderem Wege Formeln für die mittleren Weglängen der Molecüle abgeleitet, welche sogar eine etwas grössere Strenge besitzen, als die, welche im vorhergehenden Paragraphen gewonnen worden sind; für den praktischen Gebrauch liefern dieselben jedoch die nämlichen numerischen Werthe, welche schon früher von uns erhalten worden sind.

In einem Raume, welcher von einer beliebigen, unregelmässig gestalteten Oberfläche begrenzt sein mag, befinde sich an einem beliebigen Orte ein beweglicher Punkt, so dass für alle gleich grossen Theile des Raumes die Wahrscheinlichkeit, den Punkt zu enthalten, gleich gross ist. Dieser Punkt mache nach irgend einer Richtung eine unendlich kleine Bewegung derart, dass eine Bewegung nach jeder Richtung hin gleich wahrscheinlich ist. Unter dieser Annahme soll die Grösse der Wahrscheinlichkeit bestimmt werden, dass der Punkt bei seiner unendlich kleinen Bewegung die Oberfläche treffe. Zunächst bestimmen wir die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt ein Flächenelement ds trifft.

Wenn dl der unendlich kleine Weg ist, welchen der Punkt zurücklegt, so kann man sich auch den Punkt ruhend und statt dessen das Flächenelement ds nach der entgegengesetzten Seite um die Strecke dl bewegt denken. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt bei seiner Bewegung alsdann das Flächenelement trifft, ist dann ebenso gross als die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt innerhalb des vom Flächenelement ds bei seiner Bewegung beschriebenen prismatischen Raumes liegt.

In allen Fällen, in welchen die gedachte Bewegung des Flächenelementes von dem begrenzten Raume nach aussen geht, derart, dass das vom Flächenelemente ds beschriebene Volumenelement ausserhalb des gegebenen Raumes liegt, ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt sich in diesem kleinen Raume befinde, gleich Null. Für solche Fälle dagegen, in denen die gedachte Bewegung des Flächenelementes nach innen geht, so dass der erzeugte kleine prismatische Raum innerhalb der Begrenzungsfläche liegt, wird die Wahrscheinlichkeit, dass sich der Punkt gerade innerhalb des Volumenelementes befindet, dargestellt durch einen Bruch, dessen Zähler dieser Theil des Raumes und dessen Nenner der ganze von der Oberfläche eingeschlossene Raum ist.

Wenn ϑ den Winkel bezeichnet, welchen die Bewegungsrichtung des Elementes ds mit der auf dem Elemente nach innen errichteten Normalen

[1]) Clausius: Ueber den Satz vom mittleren Ergal und seine Anwendung auf die Molecularbewegungen der Gase. Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde f. d. Jahr 1874 (vorgetragen am 9. Nov. 1874), S. 1 bis 49. Die hier fast wörtlich aufgenommene Untersuchung findet sich S. 23 bis 28.

bildet, so ist der Inhalt des durch die Bewegung erzeugten prismatischen Volumenelementes gleich:

$$l \,.\, ds \,.\, \cos \vartheta.$$

Bezeichnen wir den gesammten von der Oberfläche eingeschlossenen Raum mit W, so können wir in Bezug auf die zu bestimmende Wahrscheinlichkeit sagen: für solche Bewegungsrichtungen, bei denen der vorstehende Ausdruck negativ wird, ist die Wahrscheinlichkeit gleich Null, und für solche Bewegungen, bei denen der Ausdruck positiv wird, ist die Wahrscheinlichkeit gleich:

$$\frac{\cos \vartheta \,.\, ds \,.\, dl}{W}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass der Winkel, den die Bewegungsrichtung mit der Normalen bildet, zwischen seinem gegebenen Werthe ϑ und dem benachbarten Werthe $\vartheta + d\vartheta$ liegt, wird dargestellt durch das Verhältniss des Flächeninhaltes einer Kugelzone mit dem Polarwinkel ϑ und der Breite $d\vartheta$ zur ganzen Kugelfläche, also durch den Bruch:

$$\frac{2\pi \,.\, \sin \vartheta \,.\, d\vartheta}{4\pi} = \frac{1}{2} \sin \vartheta \,.\, d\vartheta.$$

Mit diesem Bruche ist der obige Werth zu multipliciren und dann für alle Werthe von ϑ, für welche $\cos \vartheta$ positiv ist, also von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ zu integriren.

Die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt bei einer beliebig gerichteten Bewegung um den Weg dl das Flächenelement ds trifft, wird demnach dargestellt durch:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{ds \,.\, dl \,.\, \cos \vartheta \,.\, \sin \vartheta \,.\, d\vartheta}{2\,W} = \frac{ds \,.\, dl}{2\,W} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2}\, d\,(\sin^2 \vartheta) = \frac{ds \,.\, dl}{4\,W}.$$

Für jedes andere Flächenelement ausser ds gilt dieselbe Wahrscheinlichkeit. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt ein Flächenelement der Oberfläche S überhaupt treffe, wird demnach dargestellt durch:

$$\frac{dl \,.\, \Sigma\, ds}{4\,W},$$

oder, da $\Sigma\, ds$ die Fläche S selbst ist, durch:

$$dl \cdot \frac{S}{4\,W}.$$

Das Flächenelement dl können wir aber durch $v \,.\, dt$ ersetzen, wenn wir unter v die mittlere Geschwindigkeit des Punktes verstehen, und wir erhalten für die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt in der Zeit dt, während der dl zurückgelegt wird, die Oberfläche S treffe, den Ausdruck:

$$\frac{S \,.\, v}{4 \,.\, W} \,.\, dt.$$

Daraus ergiebt sich für die durchschnittlich während der Zeiteinheit stattfindende Anzahl von Stössen, wenn der Punkt bei jedem Stosse von der Oberfläche S reflectirt wird, wenn wir diese Anzahl von Stössen mit P' bezeichnen:

$$P' = \frac{S \, . \, v}{4 \, . \, W} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 20)$$

Den mittleren Weg λ_1, welchen der Punkt zwischen zwei Reflexionen an der Oberfläche S zurücklegt, erhalten wir, wenn wir die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$, d. i. den in der Zeiteinheit durchschnittlich zurückgelegten Weg, durch die Anzahl der Stösse P' dividiren, welche in der Zeiteinheit erfolgen; es ist demnach:

$$\lambda_1 = \frac{4 \, . \, W}{S} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 21)$$

Zunächst stellen wir uns nun vor, die in dem Raume vorhandenen Molecüle besitzen gleiche Abstände und zwischen diesen Molecülen bewege sich ein einzelnes Molecül, welches bald gegen das eine bald gegen das andere Molecül stösst und von diesem abprallt. Alsdann bilden die Wirkungssphären der zunächst ruhend gedachten Molecüle einen Theil der Oberfläche S, welche den für die Bewegung des Punktes freien Raum begrenzt.

Die Anzahl der in einem Volumen V enthaltenen Molecüle sei N, alsdann ist der für die Bewegung des beweglichen Molecüls freie Raum gleich $V - N \cdot \frac{4}{3} \cdot \varrho^3 \pi$, wenn man mit ϱ den Radius der Wirkungssphäre eines Molecüles bezeichnet. Die Oberflächen der Wirkungssphären bilden zusammen eine Fläche von der Grösse $N \, . \, 4 \, . \, \pi \, . \, \varrho^2$. Ist die Oberfläche der Begrenzung des Volumens V gleich s, so ist die gesammte Oberfläche, gegen welche das bewegte Molecül stossen kann, gleich $4 \, . \, \pi \, . \, N \, . \, \varrho^2 + s$, und der freie Raum, in dem sich dasselbe bewegen kann, ist $V - \frac{4}{3} N \varrho^3 \pi$. Die Anzahl P' der Stösse, welche das Molecül erfährt, ist nach den vorhergegangenen Entwickelungen gleich:

$$P' = \frac{(4 \, . \, \pi \, . \, \varrho^2 \, . \, N + s) \, . \, \bar{v}}{4\left(V - N \cdot \frac{4}{3} \cdot \varrho^3 \, . \, \pi\right)} \quad \ldots\ldots \quad 22)$$

und die mittlere Weglänge, welche durchschnittlich zwischen zwei solchen Stössen zurückgelegt wird, ist[1]):

$$\lambda_1 = \frac{4\left(V - N \cdot \frac{4}{3} \cdot \varrho^3 \, . \, \pi\right)}{4 \, . \, N \, . \, \pi \, . \, \varrho^2 + s} \quad \ldots\ldots \quad 23)$$

---

[1]) Diese Gleichungen sind in der Clausius'schen Abhandlung (a. a. O.) mit 72) und 73) bezeichnet und finden sich auf Seite 27.

Um diese hier gefundenen Ausdrücke mit den früher von uns gefundenen (S. 53, Gl. 15) vergleichen zu können, berücksichtigen wir, dass unseren Annahmen gemäss, der von der Wirkungssphäre der Molecüle eingenommene Raum im Vergleich zu dem Gesammtraume, welchen das Gas einnimmt, sehr klein ist, dass wir also $\frac{4}{3} \cdot N \, . \, \pi \, . \, \varrho^3$ im Vergleich zu V vernachlässigen können. Ebenso wird bei Gasen, die nicht stark verdünnt sind, die Fläche s gegen $N \, . \, 4 \, . \, \pi \, . \, \varrho^2$ so klein sein, dass s ohne wesentlichen Fehler gegen die Summe der Oberflächen der Wirkungssphären vernachlässigt werden kann. Alsdann gehen die Formeln in die einfachen über:

$$P' = \frac{N \, . \, 4 \, . \, \pi \, . \, \varrho^2 \, . \, v}{4 \, . \, V} = \frac{N \, . \, \pi \, . \, \varrho^2 \, . \, v}{V}$$

und:

$$\lambda_1 = \frac{4 \, . \, V}{4 \, . \, N \, . \, \pi \, . \, \varrho^2} = \frac{V}{N \, . \, \pi \, . \, \varrho^2}.$$

Berücksichtigt man ferner, dass:

$$V = N \, . \, \delta^3.$$

ist, wenn δ die mittlere Distanz zweier Molecüle bezeichnet, so erhält man:

$$P' = \frac{\pi \, . \, \varrho^2 \, . \, v}{\delta^3}$$

und:

$$\lambda_1 = \frac{\delta^3}{\pi \, . \, \varrho^2}.$$

Dieser Ausdruck stimmt vollkommen mit dem überein, welchen wir für die mittlere Weglänge in dem Falle gefunden haben, dass sich ein einzelnes Molecül zwischen den feststehenden übrigen bewege. Die jetzt von uns abgeleiteten Ausdrücke sind erheblich genauer, zumal die Berücksichtigung des Werthes s halten wir für eine wesentliche Vervollständigung der betreffenden Formeln, da sehr wohl Fälle denkbar sind, in denen s gegen $4 \, . \, N \, . \, \pi \, . \, \varrho^2$ nicht vernachlässigt werden darf.

In Wirklichkeit ist nun aber nicht bloss ein Molecül beweglich und die übrigen fest, wie wir das bisher vorausgesetzt haben, sondern es bewegen sich alle Molecüle. Es muss daher nunmehr auch dieser Fall erörtert werden.

Die soeben gefundenen Formeln 22) und 23) (S. 60) können beibehalten werden, jedoch muss bei der Bestimmung von P, der Anzahl der in der Zeiteinheit erfolgenden Stösse eines Molecüles, unterschieden werden zwischen den Stössen gegen andere Molecüle und denen gegen die ruhende Wandung des Gefässes, welches das Gas einschliesst.

Bezüglich der Stösse der Molecüle gegen einander ist an Stelle von v die mittlere **relative** Geschwindigkeit zweier Molecüle zu setzen, wir wollen dieselbe mit $\bar{r}$ bezeichnen. In Bezug auf die feste Wand des

Gefässes ist die mittlere relative Geschwindigkeit einfach gleich seiner mittleren absoluten Geschwindigkeit $\bar{v}$. Folglich findet man in diesem Falle die mittlere Anzahl P der Stösse, welche ein Molecül in einer Secunde erleidet:

$$P = \frac{4 \, . \, N \, . \, \varrho^2 \, . \, \pi \, . \, \bar{r} + s \, . \, \bar{v}}{4 \, . \left(V - \frac{4}{3} \cdot N \, . \, \pi \, . \, \varrho^3\right)} \quad \ldots\ldots \quad 24)$$

Will man hieraus die mittlere Weglänge erhalten, so muss man die mittlere absolute Geschwindigkeit $\bar{v}$ des Molecüles durch die soeben gefundene Zahl P dividiren und es ergiebt sich:

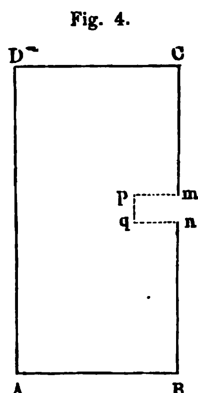
$$\lambda = \frac{4 \, . \left(V - \frac{4}{3} \cdot N \, . \, \pi \, . \, \varrho^3\right) . \, \bar{v}}{4 \, . \, N \, . \, \varrho^2 \, . \, \pi \, . \, \bar{r} + s \, . \, \bar{v}} \quad \ldots\ldots \quad 25)$$

Diese Formeln werden vermöge ihrer grösseren Strenge auch nicht bloss für vollkommene Gase, sondern auch für sehr verdünnte und für Gase gelten, wie dieselben in der Natur wirklich vorkommen [1]).

8. Ueber die Umsetzung von calorischer in äussere kinetische Energie bei Gasen.

Anknüpfend an die im Vorhergehenden geführten Betrachtungen lässt sich zeigen, auf welche Weise beim Ausströmen eines Gases ein Theil der Wärme desselben in lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der ganzen Gasmasse umgesetzt werden kann, d. h. wie es möglich ist, dass durch einen verschieden starken Druck auf die Fläche eines kleinen aus Gas bestehenden Parallelepipedes dieses als Ganzes in Bewegung gesetzt werden kann.

Fig. 4.



Wir betrachten als Beispiel ein in einem Gefässe $ABCD$ (man sehe Fig. 4) enthaltenes Gas, welches durch eine enge Oeffnung mn mit dem umgebenden Raume communicirt, in dem der Druck geringer, die Temperatur aber, der Einfachheit halber, als gleich vorausgesetzt werden mag. Alsdann ist die lebendige Kraft der Molecüle innerhalb und ausserhalb des Gefässes die-

[1]) Ein etwas abweichender Weg zur Ableitung der Formeln für die Zahl der Zusammenstösse und für die mittlere Weglänge mit einer Erweiterung auch auf den Fall, dass man es mit Gasgemischen zu thun hat, ist von Stefan gegeben worden. Ueber die dynamische Theorie der Diffusion der Gase. Sitzungsber. d. Wien. Akad., Bd. 65, Abth. II, S. 344 etc.

selbe, jedoch ist die Anzahl Molecüle, welche in einer gegebenen Zeit auf ein Flächenstück stossen, innen grösser als aussen. Betrachtet man nun in diesem Gefässe ein Prisma *mnpq*, welches zur Basis *mn* und zur Höhe *mp* die mittlere Weglänge besitzt. Während durch die Basis *mn* des Prismas eine gewisse Anzahl Molecüle austritt, dringt demnach gleichzeitig eine geringere Anzahl Molecüle mit durchschnittlich gleicher aber entgegengesetzt gerichteter Geschwindigkeit in das Innere ein. Die beiden entgegengesetzten Strömungen von Molecülen compensiren sich nicht. Auf der entgegengesetzten Seite des Prismas findet jedoch ein vollständiger Ausgleich statt; das innerhalb befindliche Gas hat durch diesen Querschnitt nach aussen in der Richtung *pm* hin eine genau ebenso grosse Anzahl von Molecülen gesendet, als die ist, welche von aussen nach innen eingedrungen ist.

Fassen wir nun das, was auf beiden Grundflächen des Prismas geschehen ist, zusammen, so sehen wir, dass innerhalb des Prismas kein Ausgleich zwischen den entgegengesetzten Geschwindigkeiten stattfindet und dass die Geschwindigkeiten, welche nach aussen gerichtet sind, ein Uebergewicht erlangen. Man kann demnach die Verhältnisse betrachten, als sei das Prisma aus Molecülen zusammengesetzt, welche einen Ueberschuss von Geschwindigkeit ergeben, die die gemeinschaftliche Geschwindigkeit ihrer fortschreitenden Bewegung ist. Dieser Geschwindigkeitsüberschuss kann aber nicht als Wärme angesehen werden, denn die kinetische Energie der Wärme hängt lediglich von den relativen Einzelbewegungen der Molecüle ab. Der Theil lebendiger Kraft, welcher im Innern des Gefässes vorhanden ist und auf das Thermometer wirken kann, wird vermindert, das Thermometer muss sinken.

Schon diese Betrachtung zeigt, dass der Einwand Jochmann's (S. 44) unbegründet sein muss.

9. Das Maxwell'sche Gesetz über die Vertheilung der Geschwindigkeiten unter die Molecüle[1]).

Maxwell stellte sich die Aufgabe, in einem in stationärer Wärmebewegung begriffenen Gase die mittlere Anzahl von Molecülen zu finden, deren Geschwindigkeiten nach einer grossen Zahl von Zusammenstössen zwischen gegebenen Grenzen liegen.

Es möge N die Gesammtzahl der vorhandenen Molecüle sein; x', y' und z' sollen die drei Geschwindigkeitscomponenten eines Molecüls in Bezug auf drei zu einander rechtwinklige Axen sein. Alsdann möge:

$$n_x = N \cdot f(x') \cdot dx' \quad \ldots\ldots\ldots \quad 26)$$

---

[1]) J. C. Maxwell, Illustrations of the dynamical theorie of gases. Part I. On the motions and collisions of perfectly elastic spheres. Phil. Mag. Ser. 4, Bd. XIX, S. 22.

die Anzahl Molecüle sein, deren der X-Axe parallele Geschwindigkeits-componenten zwischen den Grenzen x' und $x' + dx'$ liegen[1]). Hierbei ist $f(x')$ eine Function der Geschwindigkeit, deren Gestalt wir zu ermit-teln suchen müssen. Da das System stationär und nach allen Richtungen hin gleichartig beschaffen ist, so wird die Anzahl $\mathfrak{n}_y$ der Molecüle, deren Geschwindigkeitscomponenten längs der Y-Axe zwischen y' und $y' + dy'$ liegen, in ganz gleicher Weise durch $N \,.\, f(y') \,.\, dy'$ und die Anzahl $\mathfrak{n}_z$ der Molecüle, deren der Z-Axe parallele Geschwindigkeitscomponenten zwischen z' und $z' + dz'$ liegen, mit $N \,.\, f(z') \,.\, dz'$ bezeichnet werden, wobei f in allen drei Fällen dieselbe Function bedeuten wird. Da die betrachte-ten, auf einander senkrechten Geschwindigkeiten x', y', z' gar nicht von einander abhängig sind, so kann man sagen, die Anzahl $\mathfrak{n}$ der Molecüle, deren Geschwindigkeitscomponenten nach der X-Axe zwischen x' und $x' + dx'$, nach der Y-Axe zwischen y' und $y' + dy'$ und nach der Z-Axe gleichzeitig zwischen z' und $z' + dz'$ liegen, ist:

$$\mathfrak{n} = N \,.\, f(x') \,.\, f(y') \,.\, f(z') \,.\, dx' \,.\, dy' \,.\, dz' \quad \ldots \quad 27)$$

Denken wir uns, dass alle N Theilchen mit ihren Geschwindigkeiten gleichzeitig vom Coordinatenanfange ausgegangen wären, so befänden sich im betrachteten Augenblicke zwischen zwei Ebenen, welche um x' und $x' + dx'$ von der ihnen parallelen Ebene YZ abstehen:

$$\mathfrak{n}_x = N \,.\, f(x') \,.\, dx'$$

Molecüle. Zwischen zwei der ZX-Ebene parallelen Ebenen, welche um y' und um $y' + dy'$ von derselben abstehen, liegt dann eine Anzahl, welche gleich:

$$\mathfrak{n}_y = N \,.\, f(y') \,.\, dy'$$

ist. Zwischen zwei der XY-Ebene parallelen, von dieser um z' und um $z' + dz'$ abstehenden Ebenen liegen dann:

$$\mathfrak{n}_z = N \,.\, f(z') \,.\, dz'.$$

Das von diesen sechs Ebenen begrenzte rechtwinklige Parallelepiped, dessen Kanten gleich dx', dy' und dz' sind, enthält demnach:

$$\mathfrak{n} = N \,.\, f(x') \,.\, f(y') \,.\, f(z') \,.\, dx' \,.\, dy' \,.\, dz'$$

Molecüle. Eine Volumeneinheit würde demnach an dieser Stelle:

$$\frac{N \,.\, f(x') \,.\, f(y') \,.\, f(z') \,.\, dx' \,.\, dy' \,.\, dz'}{dx' \,.\, dy' \,.\, dz'} = N \,.\, f(x') \,.\, f(y') \,.\, f(z')$$

Molecüle enthalten.

Da aber die Richtungen der Axen vollkommen willkürlich gewählt sind, so kann diese Anzahl von Molecülen doch nur vom Abstande vom Ausgangspunkte der Molecüle, also lediglich vom Radius vector r:

---

[1]) Es ist dies lediglich der Ausdruck des Gedankens, dass bei einem stationären Zustande die Anzahl der sich mit gewissen Geschwindigkeiten bewegenden Molecüle von der Grösse der Geschwindigkeit abhängig sein müsse.

$$r = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}$$

abhängen.

Es muss demnach:

$$f(x') \, . \, f(y') \, . \, f(z') = \varphi\,(x'^2 + y'^2 + z'^2)$$

sein, wobei φ irgend eine Function des Quadrates des Radius bedeutet.

Dieser Functionalgleichung genügt am Besten eine Exponentialgrösse, da das Product der Functionen $f(x') \, . \, f(y') \, . \, f(z')$ gleich einer Function φ sein soll, in der die Summe der Quadrate von x', y', z' als Argument auftritt.

Maxwell setzt:

$$f(x^2) = C \, . \, e^{A \, . \, x^2} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 28)$$

woraus sich sofort ergiebt:

$$\varphi\,(r^2) = C^3 \, . \, r^{A \, . \, r^2}.$$

Wählt man für A einen positiven Werth, so nimmt die Anzahl der Molecüle mit der Grösse der Geschwindigkeit zu und würde für unendlich grosse Geschwindigkeiten unendlich gross sein. Demnach würde die Anzahl N unendlich gross sein müssen, was unseren Voraussetzungen nicht entspricht. Wir wählen daher für A eine negative Grösse und setzen:

$$A = -\frac{1}{\alpha^2}$$

und erhalten dann für die Anzahl Molecüle $\mathfrak{n}_x$, deren Geschwindigkeit zwischen x' und $x' + dx'$ liegt, den Werth:

$$\mathfrak{n}_x = N \, . \, C \, . \, e^{-\frac{x'^2}{\alpha^2}} \, . \, dx \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 29)$$

Integrirt man zwischen $-\infty$ und $+\infty$, so muss man alle möglichen Fälle erschöpft haben und demnach N selbst erhalten. Es wird demnach C durch die Gleichung bestimmt:

$$N \, . \, C \, . \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x'^2}{\alpha^2}} \, . \, dx = N \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 30)$$

Die Ermittelung des Integrales:

$$L = \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x'^2}{\alpha^2}} \, . \, dx'$$

könnte weniger Geübten vielleicht Schwierigkeiten bereiten; dasselbe kommt aber bei diesen Betrachtungen, wie in der Wahrscheinlichkeitsrechnung überhaupt, häufig vor, deshalb wollen wir den Werth desselben hier umständlich und möglichst elementar entwickeln.

Setzt man zunächst:

$$\eta = \frac{x'}{\alpha}, \quad \alpha \, . \, d\eta = dx',$$

so geht, da diese Substitution keinen Einfluss auf die Grenze hat, das Integral in das einfachere über:

$$L = \alpha \,.\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2}.\, d\eta.$$

Zunächst kann man aber, wenn man das bestimmte Integral bei Null theilt, dafür auch schreiben:

$$L = \alpha \,.\left\{\int_{0}^{\infty} e^{-\eta^2}.\, d\eta + \int_{-\infty}^{0} e^{-\eta^2}.\, d\eta\right\},$$

vertauscht man im zweiten aber die Grenzen und setzt für η den Werth $-\eta$ ein und integrirt demgemäss zwischen 0 und $+\infty$, so findet man:

$$L = 2\,.\,\alpha\,.\int_{0}^{\infty} e^{-\eta^2}.\, d\eta.$$

Das Integral lässt sich aber leicht auf eine Gammafunction zurückführen.

Substituirt man nämlich:

$$\eta^2 = z$$

und demgemäss:

$$d\eta = \frac{1}{2}\cdot z^{-\frac{1}{2}}.\, dz,$$

so erhält man:

$$L = \alpha\,.\int_{0}^{\infty} e^{-z}.\, z^{-\frac{1}{2}}.\, dz.$$

Nach der Definition der Gammafunctionen (Schlömilch, Compendium der höheren Analysis, Bd. II, 1. Aufl., S. 242) ist aber:

$$\Gamma(\mu) = \int_{0}^{\infty} z^{\mu-1}.\, e^{-z}.\, dz$$

und demnach:

$$L = \alpha\,.\,\Gamma(\tfrac{1}{2}).$$

Bekanntlich ist aber (Schlömilch, Compend., Bd. II, S. 245):

$$\Gamma(\tfrac{1}{2}) = \sqrt{\pi}.$$

Man erhält somit schliesslich:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x'^2}{\alpha^2}}.\, dx' = \alpha\,.\sqrt{\pi} \qquad \qquad 31)$$

Der Werth von $\Gamma(\frac{1}{2})$ kann aber auch ohne Kenntniss der Sätze von den Gammafunctionen ermittelt werden. Man geht zu dem Zwecke von dem Doppelintegrale:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(x^2+y^2)} \,.\, dx \,.\, dy$$

aus.

Dasselbe kann ohne Weiteres in das Product zweier Integrale verwandelt werden, nämlich in:

$$\int_0^\infty e^{-x^2} \,.\, dx \,.\int_0^\infty e^{-y^2} \,.\, dy = \frac{1}{2}\, \Gamma(\tfrac{1}{2}) \cdot \frac{1}{2}\, \Gamma(\tfrac{1}{2}) = \frac{1}{4}\, \{\Gamma(\tfrac{1}{2})\}^2.$$

Substituirt man aber in das Doppelintegral Polarcoordinaten

$$x = r \,.\, \cos\theta \quad y = r \,.\, \sin\theta$$

und demnach:

$$dx \,.\, dy = r \,.\, d\theta \,.\, dr,$$

so wird:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(x^2+y^2)} \,.\, dx \,.\, dy = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^\infty e^{-r^2} \,.\, r \,.\, dr \,.\, d\theta.$$

Nun ist aber:

$$\int_0^\infty e^{-r^2} \,.\, r \,.\, dr = \frac{1}{2}\int_0^\infty e^{-z} \,.\, d\, z = -\frac{1}{2} \Big/_0^\infty e^{-z} = {}^1/_2$$

und hieraus folgt:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(x^2+y^2)} \,.\, dx \,.\, dy = \frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\,\theta = \frac{\pi}{4}.$$

Demnach ist:

$$\frac{1}{4} \cdot \{\Gamma(\tfrac{1}{2})\}^2 = \frac{\pi}{4},$$

folglich, was wir nachzuweisen suchten:

$$\Gamma(\tfrac{1}{2}) = \sqrt{\pi}.$$

Hieraus folgt:

$$N \,.\, C \,.\, \alpha \,.\, \sqrt{\pi} = N$$

und dies ergiebt für C den Werth:

$$C = \frac{1}{\alpha \,.\, \sqrt{\pi}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 32)$$

Demnach ist:

$$f(x) = \frac{1}{\alpha \,.\, \sqrt{\pi}} \,.\, e^{-\frac{x'^2}{\alpha^2}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 33)$$

Die Zahl der Theilchen, deren Geschwindigkeitscomponenten nach einer bestimmten Richtung zwischen den Grenzen x' und $x' + dx'$ liegen, ist demnach:

$$\mathfrak{n}_x = N \cdot \frac{1}{\alpha \cdot \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{x'^2}{\alpha^2}} \cdot dx' \quad \ldots\ldots \quad 34)$$

Daraus folgt sofort, dass die Anzahl der Molecüle ν, deren wirkliche Geschwindigkeiten zwischen v und $v + dv$ liegen, gleich ist derjenigen Anzahl Molecüle, welche zwischen zwei Kugelflächen liegen, deren Radien v und $v + dv$ sind, wenn die Anzahl $\mathfrak{n}$ der Molecüle, welche in dem Parallelepiped liegen, dessen Kanten dx', dy', dz' sind und dessen Ecke vom Coordinatenanfang um x', y', z' absteht, gleich:

$$\frac{N}{\alpha^3 \cdot \pi \cdot \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{x'^2 + y'^2 + z'^2}{\alpha^2}} \cdot dx' \cdot dy' \cdot dz'$$

ist. Demnach ist die Anzahl ν der Molecüle, deren Geschwindigkeiten zwischen v und $v + dv$ liegen, gleich:

$$\nu = \frac{N}{\alpha^3 \cdot \pi \cdot \sqrt{\pi}} \int\limits_v^{v+dv} \int\limits_v^{v+dv} \int\limits_v^{v+dv} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \cdot dx' \cdot dy' \cdot dz'.$$

Führt man jedoch Polarcoordinaten ein, so fällt die Integration nach v weg und man erhält für ν das Doppelintegral:

$$\nu = \frac{N}{\alpha^3 \cdot \pi \cdot \sqrt{\pi}} \int\limits_0^{2\pi} \int\limits_0^{\pi} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \cdot v^2 \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi.$$

Die Integration nach φ von 0 bis 2π liefert den Factor 2π und jene nach θ von 0 bis π giebt:

$$\int\limits_0^{\pi} \sin\theta \cdot d\theta = - \Big/_{0}^{\pi} \cos\varphi = 2.$$

Demnach ist die Anzahl ν der Molecüle, deren Geschwindigkeiten zwischen v und $v + dv$ liegen, gleich:

$$\nu = N \cdot \frac{4}{\alpha^3 \cdot \sqrt{\pi}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \cdot dv \quad \ldots\ldots \quad 35)$$

Dieser Ausdruck repräsentirt das wichtige Maxwell'sche Gesetz über die Vertheilung der Geschwindigkeiten[1]). Die Geschwindigkeiten sind alsdann unter den Molecülen ähnlich vertheilt, wie die Grösse der Fehler einer Beobachtung in der Theorie der Methode der kleinsten Quadrate. Alle Geschwindigkeiten sind möglich; aber die Anzahl der

[1]) Maxwell hat auch versucht nachzuweisen, dass dieses Gesetz das einzige sei, welches die Eigenschaft besitzt, dass, wenn die Geschwindigkeitsvertheilung nach demselben einmal hergestellt ist, dieselbe durch die Zusammenstösse überhaupt nicht mehr geändert wird. Dieser Beweis ist jedoch anfechtbar und Boltzmann hat in seiner Abhandlung: Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolecülen, gezeigt, dass sich dieser Beweis nicht führen lässt, dass aber die Maxwell'sche Lösung insofern die einzige brauchbare ist, als sie allein lauter positive Wahrscheinlichkeiten giebt. (Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 66).

Molecüle, welche dieselben besitzen, wird um so kleiner, je weiter die betreffende Geschwindigkeit sich vom Mittelwerthe entfernt.

Um die mittlere Geschwindigkeit $\overline{v}$ zu finden, muss man jede Geschwindigkeit zwischen den Grenzen 0 und ∞ mit der Anzahl der Molecüle, welche dieselbe Geschwindigkeit besitzen, multipliciren, diese Producte addiren und die erhaltene Summe durch die Gesammtzahl N der Molecüle dividiren. Es ist demnach:

$$\overline{v} = \frac{1}{N} \cdot \int\limits_0^\infty v \,.\, N \cdot \frac{4}{\alpha^3 \,.\, \sqrt{\pi}} \cdot v^2 \,.\, e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \,.\, dv.$$

Dieses Integral kann leicht ermittelt werden, setzt man zunächst $\frac{v}{\alpha} = \eta$, so ist:

$$\overline{v} = \frac{4 \,.\, \alpha}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\infty \eta^3 \,.\, e^{-\eta^2} \,.\, d\eta.$$

Wenn man im Integrale:

$$\int \eta^3 \,.\, e^{-\eta^2} \,.\, d\eta$$

den Werth:

$$-\eta^2 = z$$

und somit:

$$-2\eta \,.\, d\eta = dz, \quad \eta^3 \,.\, d\eta = \frac{1}{2}\, z \,.\, dz$$

substituirt, geht dasselbe in eine Form über, welche durch partielle Integration leicht ausgerechnet werden kann:

$$\frac{1}{2} \int z \,.\, e^z \,.\, dz = \frac{1}{2} \cdot z \,.\, e^z - \frac{1}{2}\, e^z = \frac{1}{2}\,(z - 1) \,.\, e^z.$$

Substituirt man rückwärts $z = -\eta^2$, so ergiebt sich:

$$\int\limits_0^\infty \eta^3 \,.\, e^{-\eta^2} \,.\, d\eta = -\Big/_{\!\!0}^{\infty} \frac{1}{2}\,(1 + \eta^2) \,.\, e^{-\eta^2} = \frac{1}{2}.$$

Somit ist:

$$\overline{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \alpha \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 36)$$

Den Mittelwerth des Quadrates der Geschwindigkeit $\overline{v^2}$ findet man in ähnlicher Weise; es ist:

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \cdot \int\limits_0^\infty v^2 \,.\, \nu \,.\, dv$$

und somit:

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int\limits_0^\infty v^2 \,.\, N \cdot \frac{4}{\alpha^3 \,.\, \sqrt{\pi}} \cdot v^2 \,.\, e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \,.\, dv.$$

Setzt man:

$$\frac{v}{\alpha} = \eta,$$

so ergiebt sich:

$$\overline{v^2} = \frac{4\alpha^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \eta^4 \, . \, e^{-\eta^2} \, . \, d\eta.$$

Nun ist aber, wie man durch theilweise Integration leicht findet:

$$\int_0^\infty \eta^4 \, . \, e^{-\eta^2} \, . \, d\eta = - \Big/_0^\infty \frac{\eta^3}{2} \cdot e^{-\eta^2} + \frac{3}{2} \int_0^\infty \eta^2 \, . \, e^{-\eta^2} \, . \, d\eta$$

$$= - \Big/_0^\infty \frac{\eta^3}{2} \cdot e^{-\eta^2} + \frac{3}{2} \Big/_0^\infty \frac{\eta}{2} \cdot e^{-\eta^2} + \frac{3}{4} \int_0^\infty e^{-\eta^2} \, . \, d\eta.$$

Die beiden ersten zwischen den Substitutionszeichen stehenden Ausdrücke verschwinden sowohl für $\eta = 0$ als auch für $\eta = \infty$, sie fallen daher weg, dagegen ist der Integralwerth wiederum gleich $\frac{1}{2} \cdot \Gamma(\frac{1}{2})$. Folglich ist:

$$\int_0^\infty \eta^4 \, . \, e^{-\eta^2} \, . \, d\eta = \frac{3}{8} \sqrt{\pi}$$

und demnach:

$$\overline{v^2} = \frac{3}{2} \cdot \alpha^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 37)$$

Man erkennt also, dass $\overline{v^2}$ in diesem Falle etwas grösser ist, als das Quadrat der mittleren Geschwindigkeit $\overline{v}$. Es findet zwischen beiden die Relation statt:

$$\frac{\pi}{8} \cdot \overline{v}^2 = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 38)$$

10. Formeln für ein Gemisch, welches aus zwei Arten von Molecülen besteht.

Wir betrachten ein Gemisch von N' Molecülen der einen und N'' Molecülen einer anderen Art, welche sich beide in demselben Raume in einem stationären Bewegungszustande befinden.

Zunächst soll die Anzahl von Theilchen der ersten Art gesucht werden, deren relative Geschwindigkeiten gegen Theilchen der zweiten Art innerhalb gewisser Grenzen liegen. Alsdann ist $N' \, . \, N''$ die Anzahl aller Paare, deren relative Geschwindigkeiten überhaupt in Betracht gezogen werden können. Nach den im vorigen Paragraphen (Gl. 34, S. 68) entwickelten Sätzen ist die Anzahl $\mathfrak{n}_{x'}$ Molecüle, deren nach irgend einer

Richtung genommene Geschwindigkeitscomponenten zwischen x' und $x' + dx'$ liegen, gleich:

$$\mathfrak{n}_{x'} = N' \cdot \frac{1}{\alpha \,.\, \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{x'^2}{\alpha^2}} \,.\, dx'.$$

Die Zahl von Molecülen der zweiten Art, deren nach derselben Richtung genommene Geschwindigkeit zwischen $x' + x''$ und $x' + x'' + dx''$ liegt, ist nach denselben Formeln gleich:

$$N'' \,.\, \frac{1}{\beta \,.\, \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{(x' + x'')^2}{\beta^2}} \,.\, dx'',$$

wenn β im zweiten Systeme dieselbe Rolle wie α im ersten spielt.

Die Anzahl von Molecülpaaren, welche die beiden Bedingungen erfüllen, dass die nach bestimmter Richtung genommenen Componenten der relativen Geschwindigkeiten zwischen x'' und $x'' + dx''$ liegen, wenn die Molecüle der ersten Art Geschwindigkeiten haben, welche zwischen den Grenzen x' und $x' + dx'$ liegen, ist gleich:

$$N' \,.\, N'' \cdot \frac{1}{\alpha \,.\, \beta \,.\, \pi} \cdot e^{-\left\{\frac{x'^2}{\alpha^2} + \frac{(x' + x'')^2}{\beta^2}\right\}} \,.\, dx' \,.\, dx''.$$

Um die Anzahl aller Molecülpaare zu finden, deren auf die angenommene Richtung bezüglichen Componenten der relativen Geschwindigkeit zwischen x'' und $x'' + dx''$ liegen, muss man x' alle möglichen Werthe zwischen $+\infty$ und $-\infty$ geben, d. h. man muss den obigen Ausdruck nach x' von $-\infty$ bis $+\infty$ integriren. Diese Anzahl ist also:

$$\frac{N' \,.\, N''}{\alpha \,.\, \beta \,.\, \pi} \cdot e^{-\frac{x''^2}{\beta^2}} \,.\, dx'' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left\{\frac{x'^2}{\alpha^2} + \frac{x'^2 + 2x'x''}{\beta^2}\right\}} \,.\, dx'.$$

Das Integral kann leicht auf $\Gamma(\frac{1}{2})$ reducirt werden. Es ist nämlich:

$$e^{-\frac{\beta^2 x'^2 + \alpha^2 . x'^2 + 2\alpha^2 . x'' . x'}{\alpha^2 \beta^2}} = e^{-\frac{x'^2 + 2\frac{\alpha^2 . x'' . x'}{\alpha^2 + \beta^2} + \left(\frac{\alpha^2 . x''}{\alpha^2 + \beta^2}\right)^2 - \left(\frac{\alpha^2 . x''}{\alpha^2 + \beta^2}\right)^2}{\frac{\alpha^2 . \beta^2}{\alpha^2 + \beta^2}}}$$

$$= e^{\left(\frac{\alpha^2 x''}{\alpha^2 + \beta^2}\right)^2 : \frac{\alpha^2 \beta^2}{\alpha^2 + \beta^2} - \frac{\left(x' + \frac{\alpha^2 x''}{\alpha^2 + \beta^2}\right)^2}{\left(\frac{\alpha . \beta}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}\right)^2}} = e^{\frac{\alpha^2 . x''^2}{(\alpha^2 + \beta^2) . \beta^2}} \,.\, e^{-\frac{\left(x' + \frac{\alpha^2 . x''}{\alpha^2 + \beta^2}\right)^2}{\left(\frac{\alpha . \beta}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}\right)^2}}.$$

Es ist aber (nach S. 66, Gl. 31):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\left(x' + \frac{\alpha^2 . x''}{\alpha^2 + \beta^2}\right)^2}{\left(\frac{\alpha\beta}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}\right)^2}} dx' = \frac{\alpha \,.\, \beta}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}} \cdot \Gamma(\tfrac{1}{2}) = \frac{\alpha \,.\, \beta}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}} \cdot \sqrt{\pi}$$

und demnach finden wir für die gesuchte Anzahl von Molecülpaaren, deren relative Geschwindigkeitscomponenten nach irgend einer Richtung zwischen x'' und $x'' + dx''$ liegen, den Werth:

$$\frac{N' \,.\, N''}{\alpha \,.\, \beta \,.\, \pi} \cdot \frac{\alpha \,.\, \beta \,.\, \sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}} \cdot e^{-\frac{x''^2}{\beta^2}} \,.\, e^{\frac{\alpha^2 \,.\, x''^2}{(\alpha^2 + \beta^2) \cdot \beta^2}} \,.\, dx''$$

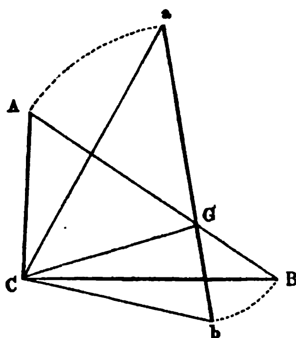
$$= N' \,.\, N'' \cdot \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \,.\, \sqrt{\pi}} \,.\, e^{-\frac{x''^2}{\alpha^2 + \beta^2}} \,.\, dx'' \quad . \; . \; . \quad 39)$$

Dieser Ausdruck ist von ganz derselben Form, wie der, den wir für die Componenten der absoluten Geschwindigkeiten gefunden haben. Man könnte demnach in ganz derselben Weise wie vorher die Anzahl der Molecüle bestimmen, deren relative Geschwindigkeiten selbst (nicht bloss deren Componenten) zwischen zwei unendlich benachbarten Grenzen liegen, und ebenso den Mittelwerth der sämmtlichen relativen Geschwindigkeiten.

Diese Werthe braucht man nur in die früher von Clausius entwickelten Formeln einzusetzen, um neue Ausdrücke für die mittleren Weglängen zu finden.

Es lässt sich ferner zeigen, dass, wenn sich zwei Systeme von Molecülen in dem nämlichen Gefässe bewegen, die mittlere lebendige Kraft jedes Theilchens in beiden Systemen denselben Werth annimmt. Es mögen m' und m'' die Massen der Theilchen im ersten und zweiten Molecülsysteme, p' und p'' die mittleren Geschwindigkeiten vor und p_1', p_1'' die mittleren Geschwindigkeiten nach einem Stosse sein. Es möge nun in beistehender Figur 5 $\overline{OA} = p'$ und $\overline{OB} = p''$ und der Winkel $AOB = 90^0$ sein, so ist $\overline{AB}$ die mittlere relative Geschwindigkeit. $\overline{OG}$ möge die mittlere Geschwindigkeit des Schwerpunktes sein.

Fig. 5.



Zieht man nun die Linie $\overline{aGb}$ unter einem rechten Winkel zu $\overline{OG}$ und macht $\overline{aG} = \overline{AG}$ und $\overline{bG} = \overline{BG}$, so ist $\overline{Oa}$ die mittlere Geschwindigkeit p_1' der Masse m' nach dem Stosse und analog $\overline{Ob}$ die von m''. Dieselben entstehen durch Zusammensetzung von $\overline{OG}$ mit $\overline{Oa}$ resp. mit $\overline{Ob}$.

Demnach ist:

$$\overline{AB} = \sqrt{p'^2 + p''^2}, \quad \overline{AG} = \frac{m''}{m' + m''} \cdot \sqrt{p'^2 + p''^2},$$

$$\overline{BG} = \frac{m'}{m' + m''} \cdot \sqrt{p'^2 + p''^2}, \quad \overline{OG} = \frac{\sqrt{(m'\,p')^2 + (m''\,p'')^2}}{m' + m''}.$$

Demnach ist:

$$\overline{Oa} = p_1' = \frac{\sqrt{m'^2(p'^2 + p''^2) + m'^2 . p'^2 + m''^2 . p''^2}}{m' + m''},$$

$$\overline{Ob} = p_1'' = \frac{\sqrt{m''^2 . (p'^2 + p''^2) + m'^2 . p'^2 + m''^2 . p''^2}}{m' + m''}$$

und endlich:

$$m' . p_1'^2 - m'' . p_1''^2 = \frac{(m' - m'')^2 . (m'p'^2 - m'p''^2)}{(m' + m'')^2}.$$

Diese Formel zeigt, dass die Differenz der kinetischen Energie $m' . p_1'^2 - m'' . p_1''^2$, wenn eine solche anfänglich bestand, mit jedem Stosse in demselben Verhältnisse vermindert wird. Bezeichnet man die Geschwindigkeiten der Massen m' und m'' nach n Stössen mit p'_n und p''_n so wird, wenn n in beiden Fällen eine sehr grosse Zahl bedeutet:

$$m' . p_n'^2 = m'' . p_n''^2$$

sein.

Die mittlere lebendige Kraft ist nun aber [man sehe Gl. 37) und 38)]:

$$m' . \overline{p'^2} = \frac{3}{2} . m' . \alpha^2 = \frac{3\pi}{8} \cdot m' . \overline{p'}^2$$

für die Masse m', und analog gleich:

$$\frac{3\pi}{8} \cdot m'' . \overline{p''}^2$$

für m''.

Es ist ersichtlich, dass diese Grössen einander gleich sind, wenn:

$$m' . \overline{p'}^2 = m'' . \overline{p''}^2$$

ist.

Haben irgend welche Anzahlen von verschiedenartigen Molecülen die Massen m', m'', m''' etc. und resp. die Geschwindigkeiten p', p'', p''' etc. und bewegen sich dieselben in demselben Gefässe, so ist nach vielen Stössen:

$$m' . \overline{p'}^2 = m'' . \overline{p''}^2 = m''' . \overline{p'''}^2 = \text{etc.}$$

11. Ableitung der mittleren Weglänge aus dem Maxwell'schen Gesetze[1].

Befinden sich in der Volumeneinheit ν Molecüle, deren Geschwindigkeit v ist und bewegt sich zwischen diesen ein Molecül, dessen Geschwindigkeit u ist, so wird die Anzahl von Zusammenstössen, welche dieses eine

---

[1]) Die Ableitung dieser Formeln findet sich bei O. E. Meyer: De gasorum theoria. Inauguraldissertation, 1866, Breslau. Die von Maxwell, Phil. Mag., Bd. 19 gegebene Ableitung ist nicht streng richtig.

Molecül mit den n anderen in der Zeiteinheit erfährt, bekanntlich nac Clausius gleich:

$$r \,.\, \pi \,.\, \varrho^2 \,.\, n,$$

wenn man mit r die relative Geschwindigkeit und mit ϱ den Radius d Wirkungssphäre bezeichnet (man sehe Bd. 2, C, I, S. 51).

Nun ist nach den Rechnungen, welche wir früher (S. 54, Gl. 1 angestellt haben, die mittlere Geschwindigkeit:

$$r = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sqrt{u^2 + v^2 - 2u \,.\, v \,.\, \cos\vartheta} \,.\, \sin\vartheta \,.\, d\vartheta$$

und dies ergiebt:

$$r = \frac{1}{6\,u \,.\, v} \cdot \left[(u^2 + v^2 + 2u \,.\, v)^{\frac{3}{2}} - (u^2 + v^2 - 2u \,.\, v)^{\frac{3}{2}}\right].$$

Hieraus folgt, dass:

$$\left.\begin{aligned} r &= \frac{3v^2 + u^2}{3v}, \text{ wenn: } u < v \\ r &= \frac{v^2 + 3u^2}{3u}, \text{ wenn: } u > v \\ \text{und} \quad r &= \frac{4}{3} \cdot v, \quad \text{ wenn: } u = v \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ 40$$

ist.

Mithin ist die in der Zeiteinheit erfolgende Anzahl von Zusammen stössen des u Molecüls mit den n Molecülen, deren Geschwindigkeit v is gleich:

$$\pi \,.\, n \,.\, \varrho^2 \cdot \frac{3v^2 + u^2}{3v}, \text{ wenn } u < v,$$

$$\pi \,.\, n \,.\, \varrho^2 \cdot \frac{3u^2 + v^2}{3u}, \text{ wenn } u > v,$$

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \,.\, n \,.\, \varrho^2 \,.\, v, \text{ wenn } u = v$$

ist.

Nun haben wir aber an der Hand der Maxwell'schen Untersuchun gefunden, dass die Anzahl der in der Volumeneinheit befindlichen Mole cüle, deren irgendwie gerichtete absolute Geschwindigkeiten zwische den Grenzen v und $v + dv$ liegen, gleich ist (man sehe. Gl. 35, S. 68):

$$\nu = \frac{4N}{\alpha^3 \,.\, \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \,.\, v^2 \,.\, dv \quad \ldots\ldots\ 41$$

wenn N die Gesammtzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle bezeichnet.

Hieraus folgt, dass die Anzahl B der in der Zeiteinheit erfolgenden Zusammenstösse, welche das Molecül überhaupt erfährt, welches sich mit

der Geschwindigkeit u zwischen den Molecülen bewegt, deren Geschwindigkeiten nach dem Maxwell'schen Gesetze vertheilt sind, folgenden Werth hat:

$$B = \frac{4}{3} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{N \cdot \varrho^2}{\alpha^3} \left\{ \frac{1}{u} \cdot \int_0^u (3u^2 + v^2) \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \cdot v^2 \cdot dv \right.$$

$$\left. + \int_u^\infty (3v^2 + u^2) \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \cdot v \cdot dv \right\} .$$

Dies ergiebt, wenn man die Integrale zerlegt und dieselben Rechnungen anstellt, welche wir schon im vorigen Paragraphen ausführlich mitgetheilt haben (man sehe S. 65 bis 70):

$$B = \sqrt{\pi} \cdot N \cdot \varrho^2 \cdot \left\{ \alpha \cdot e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} + \frac{2u^2 + \alpha^2}{u} \int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-\xi^2} \cdot d\xi \right\} \quad . \quad 42)$$

Mit Geschwindigkeiten, welche zwischen u und $u + du$ liegen, bewegen sich aber in der Volumeneinheit nach dem Maxwell'schen Gesetze eine Anzahl dn Molecüle, welche gleich:

$$dn = \frac{4 \cdot N}{\alpha^3 \cdot \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \cdot u^2 \cdot du$$

ist.

Demnach ist die mittlere Anzahl C von Zusammenstössen, welche überhaupt zwischen den N in der Volumeneinheit enthaltenen Molecülen stattfindet, gleich:

$$C = \frac{1}{N} \cdot \int_0^\infty B \cdot dn$$

oder gleich:

$$C = \frac{4 \cdot N \cdot \varrho^2}{\alpha^3} \cdot \left\{ \alpha \int_0^\infty e^{-2\frac{u^2}{\alpha^2}} \cdot u^2 \cdot du + \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \cdot (2u^3 + \alpha^2 \cdot u) \right.$$

$$\left. \cdot \int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-\xi^2} \cdot d\xi \cdot du \right\} .$$

Das erste Integral ist schon mehrfach von uns berechnet worden, das zweite Integral kann durch eine Reihenentwickelung leicht gefunden werden.

Das erste Glied in der Klammer:

$$\alpha \cdot \int_0^\infty e^{-\frac{2u^2}{\alpha^2}} \cdot u^2 \cdot du$$

ergiebt, wenn man:

$$\xi = \frac{2u^2}{\alpha^2},\quad u^2 = \frac{\alpha^2}{2}\cdot\xi,\quad u = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}\cdot\xi^{\frac{1}{2}},\quad du = \frac{1}{2}\cdot\frac{\alpha}{\sqrt{2}}\cdot\xi^{-\frac{1}{2}}\,.\,d\xi$$

setzt:

$$\frac{\alpha^4}{2\,.\,\sqrt{2}}\cdot\int_0^\infty e^{-\xi}\,.\,\xi^{\frac{1}{2}}\,.\,d\xi = \frac{\alpha^4}{2\,.\,\sqrt{2}}\cdot\Gamma(\tfrac{3}{2}) = \frac{\alpha^4}{2\sqrt{2}}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{2},$$

mithin:

$$\alpha\,.\int_0^\infty e^{-\frac{2u^2}{\alpha^2}}\,.\,u^2\,.\,du = \frac{\alpha^4}{4\,.\,\sqrt{2}}\cdot\sqrt{\pi}.$$

Der zweite Ausdruck wird gefunden, indem man:

$$\int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-\xi^2}\,.\,d\xi$$

in eine Reihe entwickelt und hierauf mit dem in Klammern geschlossenen Factor multiplicirt. Alsdann findet man eine Reihe von Integralen, welche sich als $\Gamma(\frac{5}{2})$, $\Gamma(\frac{7}{2})$ etc. sofort hinschreiben lassen, und findet schliesslich durch Summirung der neuentstandenen Reihe, dass der Ausdruck:

$$\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\,.\,d(2u^3 + \alpha^2\,.\,u)\,.\int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-\xi^2}\,.\,d\xi\,.\,du = \frac{3}{4}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot\alpha^4$$

ist.

Hieraus ergiebt sich:

$$C = \frac{2\,.\,\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}\cdot N\,.\,\varrho^2\,.\,\pi\,.\,\alpha \quad\ldots\ldots\ldots \quad 43)$$

für die Anzahl der in der Zeiteinheit unter den N Molecülen stattfindenden Zusammenstösse.

Die mittlere zwischen zwei Zusammenstössen zurückgelegte Weglänge ergiebt sich, wenn man den durchschnittlich in der Zeiteinheit von einem Molecül überhaupt zurückgelegten Weg, d. i. die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$, durch die mittlere Zahl der Zusammenstösse dividirt. Man findet somit:

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{C} = \frac{2\,.\,\alpha}{2\,.\,\sqrt{2}.\;\sqrt{\pi}\cdot\sqrt{\pi}\,.\,N\,.\,\varrho^2\,.\,\alpha}.$$

Die mittlere Weglänge λ findet sich aus dem Maxwell'schen Gesetze über die Vertheilung der Geschwindigkeiten, somit gleich:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,.\,N\,.\,\varrho^2\,.\,\pi} \quad\ldots\ldots\ldots \quad 44)$$

Oder führt man den mittleren Abstand δ zweier Molecüle ein, d. h. die Grösse:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt[3]{N}},$$

so ergiebt sich[1]):

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\delta^3}{\pi \cdot \varrho^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 45)$$

während Clausius (S. 56) aus der Annahme, dass sich alle Molecüle mit der gleichen, nämlich der mittleren Geschwindigkeit $\overline{v}$ bewegen, fand, dass:

$$\lambda = \frac{3}{4} \cdot \frac{\delta^3}{\pi \cdot \varrho^2}$$

sei.

12. Ableitung des Gasdruckes auf eine Fläche aus Maxwell's Gesetz.

Der Druck, den man auf die Flächeneinheit ausüben muss, um die Molecüle mit der nämlichen Geschwindigkeit zu reflectiren, mit der sie auftreffen, ist gleich dem Doppelten der zur Fläche senkrechten Componente ihrer lebendigen Kraft.

Bekanntlich sind nun nach Maxwell's Geschwindigkeitsgesetze (Gl. 35, S. 68) in dem Volumenelemente dx, dy, dz eine Anzahl ν Molecüle enthalten, deren Geschwindigkeiten zwischen u und $u + du$ liegen, und zwar ist:

$$\nu = \frac{4 \cdot N}{\alpha^3 \cdot \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \cdot u^2 \cdot du \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad \ldots \quad 46)$$

Nach dem vorhin von uns Entwickelten stösst jedes der ν Molecüle B mal an andere Molecüle an. Gleichzeitig ist dies die Anzahl der einzelnen Wege, welche ein solches Theilchen in der Zeiteinheit zurücklegt. Die Zahl der Theilchen, welche in der Zeiteinheit aus dem Volumenelemente dx, dy, dz mit der Geschwindigkeit u austreten[2]), ist demnach:

$$\frac{4 \cdot N}{\alpha^3 \cdot \sqrt{\pi}} \cdot B \cdot e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \cdot u^2 \cdot du \cdot dx \cdot dy \cdot dz.$$

Von diesen Molecülen legt (man sehe Bd. 2, C, 5, S. 48, Gl. 12) nur derjenige Theil einen Weg grösser als r zurück, welcher sich zur gesammten Anzahl verhält wie:

$$e^{-\frac{r}{\lambda}} : 1,$$

wenn λ die mittlere Weglänge derjenigen Molecüle bedeutet, deren Geschwindigkeit u ist. Nun ist aber:

---

[1]) Auch Maxwell gelangt, wenn auch auf nicht zuverlässigem Wege, zu derselben Formel. Man sehe Phil. Mag. 4. Serie, Bd. XIX, S. 22.

[2]) Man sehe, um die Richtigkeit dieser Behauptung vollkommen einzusehen, die Entwickelung im nächsten Abschnitte D, 2, S. 83.

$$\lambda \,.\, B = u,$$

folglich:

$$e^{-\frac{r}{\lambda}} = e^{-\frac{B \,.\, r}{u}}.$$

Unter einem Winkel ϑ stösst gegen ein Element df der begrenzenden Wand bekanntlich (man sehe S. 52 u. s. f.) nur der Theil der Molecüle, der sich zur Gesammtzahl verhält wie:

$$\frac{df \,.\, \cos \vartheta}{4 \,.\, \pi \,.\, r^2} : 1.$$

Die zur Ebene normale Componente der Geschwindigkeit u ist:

$$u \,.\, \cos \vartheta.$$

Demnach ist die bewegende Kraft, welche durch den Stoss der aus dem Volumenelemente dx, dy, dz mit einer Geschwindigkeit u austretenden Molecüle, die das Flächenelement df in der Zeiteinheit treffen, ausgeübt wird, gleich:

$$\frac{N \,.\, m}{\alpha^3 \,.\, \sqrt{\pi^3}} \cdot \frac{B}{r^2} \cdot e^{-\frac{B \,.\, r}{u}} \,.\, e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \,.\, u^3 \,.\, du \,.\, df \,.\, \cos^2 \vartheta \,.\, dx \,.\, dy \,.\, dz.$$

Hierin bezeichnet wiederum m die Masse jedes Molecüles.

Den gesammten, auf der Flächeneinheit ausgeübten Druck findet man, wenn man in Bezug auf f von 0 bis 1, in Bezug auf u von 0 bis ∞ und nach Einführung räumlicher Polarcoordinaten mit den Substitutionen:

$$x = r \,.\, \cos \vartheta$$
$$y = r \,.\, \sin \vartheta \,.\, \cos \varphi$$
$$z = r \,.\, \sin \vartheta \,.\, \sin \varphi,$$

in Bezug auf φ von 0 bis 2π, in Bezug auf ϑ von 0 bis π und nach r von 0 bis ∞ integrirt hat.

Die umständliche aber nicht schwierige Rechnung ergiebt:

$$p = \frac{1}{2} \cdot N \,.\, m \,.\, \alpha^2 \quad \dots\dots\dots\dots \quad 47)$$

Führt man für α den früher von uns bestimmten Werth der mittleren Geschwindigkeit (man sehe Bd. II, I, C, 9, S. 69, Gl. 36)

$$\bar{v} = \frac{2 \,.\, \alpha}{\sqrt{\pi}}$$

ein, so ergiebt sich[1]:

$$p = \frac{\pi}{8} \cdot N \,.\, m \,.\, \bar{v}^2 \quad \dots\dots\dots\dots \quad 48)$$

Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit aller Molecüle gleich, nämlich die mittlere $\bar{v}$ sei, fanden wir (man sehe Bd. II, I, C, 2, S. 35, Gl. 2):

---

[1]) Dieses Resultat rührt von O. E. Meyer her; man sehe: De gasorum theoria. Inaug. diss. Breslau 1866, S. 14.

$$p = \frac{1}{3} \cdot N \cdot m \cdot \overline{v^2}$$ [1])

Hieraus kann man, ganz in derselben Weise, wie dies schon früher von uns geschehen ist, $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit der Molecüle berechnen.

Es ergiebt sich:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot p}{\pi \cdot \delta}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 49)$$

wenn δ die Gasdichte beim Drucke p und der herrschenden Temperatur bezeichnet. Man findet für die Temperatur des schmelzenden Eises auf diese Weise:

Mittlere Moleculargeschwindigkeiten nach Meyer's Formel für 0°.

Luft	447 m
Sauerstoff	425 m
Stickstoff	453 m
Wasserstoff	1693 m

D. Innere Reibung der Gase.

1. Ueber die Bestimmung der mittleren Weglänge nach absolutem Maasse. Maxwell's[2]) Formeln für die innere Reibung der Gase.

Man kann die mittlere Weglänge der Molecüle übrigens auch ihrem absoluten Werthe nach aus zwei Arten von Erscheinungen ableiten, nämlich aus der inneren Reibung der Gase und aus den Diffusionsvorgängen. Wir betrachten zunächst die erstere.

Wenn zwei Gasschichten mit verschiedenen Geschwindigkeiten an einander hingleiten, so üben dieselben eine Art von Tangentialkraft auf einander aus, welche strebt, dieses Gleiten zu verhindern und daher eine grosse Aehnlichkeit mit der Wirkung des Reibungswiderstandes hat, der sich geltend macht, wenn die Oberflächen zweier fester Körper sich mit irgend einer Geschwindigkeit an einander hinbewegen.

Diese Erscheinung kann aus unseren Annahmen über den Molecularzustand der Gase leicht erklärt werden. Besitzen nämlich ausser der Molecularbewegung, welche dem Gase in Folge seiner Temperatur und seines Volumens zukommt, benachbarte Gasschichten noch verschiedene

[1]) N bedeutet hier die Anzahl Molecüle in der Volumeneinheit.
[2]) Maxwell, Phil. Mag. Bd. 19, S. 37 bis 40.

Geschwindigkeiten fortschreitender Bewegungen nach irgend einer Richtung, so gelangen Molecüle aus der rascher bewegten Schicht mit ihrer Geschwindigkeit in die langsamer bewegte und umgekehrt. Hierbei treffen dieselben gegen die Theilchen der anderen Schicht und üben somit auf die langsamer bewegte Schicht eine Beschleunigung und auf die rascher bewegte eine Verzögerung aus. Die tangentiale Kraft, welche scheinbar hieraus resultirt, ist die innere Reibung des Gases. Die gesammte Reibung zwischen zwei durch eine ebene Fläche getrennte Gasmassen wird hervorgerufen durch die gesammte Wirkung aller auf der einen Seite der Ebene gelegenen Schichten auf alle auf der anderen Seite gelegenen Schichten.

Es soll nun unsere nächste Aufgabe sein, die Formeln für die Grösse dieser inneren Reibung aufzustellen.

Wir denken uns zu dem Zwecke in einem mit bewegten Gasmolecülen erfüllten Raume ein rechtwinkliges Coordinatenkreuz construirt und theilen die gesammte Masse durch ausserordentlich benachbarte, zur XY-Ebene parallele Ebenen in Schichten. Jede solche Schicht möge in der Richtung der X-Axe mit einer Geschwindigkeit u begabt sein, jedoch möge u von Schicht zu Schicht einen anderen Werth besitzen, derart, dass:

$$u = A + B . z \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

ist, wobei A und B Zahlen sind, deren physikalische Bedeutung leicht erkannt werden kann. Wir betrachten die gegenseitige Wirkung zwischen den Schichten, welche auf der positiven und negativen Seite der XY-Ebene liegen.

Wir betrachten zunächst die gegenseitige Wirkung zwischen zwei Schichten, deren Dicke dz und dz' ist, und welche sich in den Abständen z und $-z'$ auf entgegengesetzten Seiten von der XY-Ebene befinden, und setzen dabei voraus, dass jede Schicht eine Grundfläche vom Inhalt gleich der Einheit besitzt. Die Zahl $\mathfrak{N}$ der Molecüle, welche in der Zeiteinheit aus der Schicht mit der Dicke dz austreten und einen Abstand zwischen $n . \lambda$ und $(n + dn) . \lambda$ erreichen, ohne ein anderes zu treffen, ist, wenn λ die mittlere Weglänge bedeutet, gleich:

$$\mathfrak{N} = N \cdot \frac{\bar{v}}{\lambda} \cdot e^{-n} . dz . dn \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Nachfolgende Betrachtung wird die Richtigkeit dieser Behauptung darthun:

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Theilchen ein anderes treffe, während es den Weg dx zurücklegt, sei $\alpha . dx$. Wenn demnach N Theilchen einen Abstand x erreichten, so würden $N . \alpha . dx$ von denselben auf dem Wege dx mit anderen zusammentreffen. Demnach ist:

$$\frac{dN}{dx} = - N . \alpha$$

und wenn man dies integrirt:

$$N = C \cdot e^{-\alpha \cdot x}.$$

Setzt man $N = 1$ für $x = 0$, so ist $e^{-\alpha \cdot x}$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein Theilchen kein anderes Theilchen trifft, ehe es die Entfernung x zurückgelegt hat.

Die mittlere Distanz, welche jedes Theilchen zurücklegt, ehe es ein anderes trifft, ist (man sehe Bd. 2, I, C, 8, S. 49, Gl. 13):

$$\frac{1}{\alpha} = \lambda.$$

Demnach ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Theilchen eine Strecke $\nu \cdot \lambda$ zurücklegt, ohne mit anderen zusammenzutreffen, gleich:

$$e^{-\nu}.$$

Ist nun N die Anzahl Molecüle in der Volumeneinheit, so ist die Anzahl Theilchen, welche in einer Schicht vorkommen, deren Basis den Flächeninhalt 1 besitzt, und deren Dicke dz ist, gleich: $N \cdot dz$.

Die Summe der Wege, welche alle diese Molecüle in der Zeiteinheit zurücklegen, ist:

$$N \cdot dz \cdot \bar{v},$$

wenn $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit ist. Demnach ist:

$$N \cdot dz \cdot \frac{\bar{v}}{\lambda}$$

die Anzahl der Zusammenstösse dieser Theilchen, wenn man mit λ die Weglänge bezeichnet, welche jedes dieser Theilchen durchschnittlich zwischen zwei Zusammenstössen zurücklegt. Demnach ist die Anzahl $\mathfrak{N}$ der Theilchen, welche nach einem Zusammenstosse einen Weg zwischen $n \cdot \lambda$ und $(n + dn) \cdot \lambda$ zurücklegen, gleich:

$$\mathfrak{N} = N \cdot \frac{\bar{v}}{\lambda} \cdot dz \cdot dn \cdot e^{-n},$$

was bewiesen werden sollte.

Die Anzahl $\mathfrak{n}$ solcher Molecüle, welche in einer Schicht liegen, deren Dicke dz' ist, verhalten sich zur Anzahl $\mathfrak{N}$, wie der Flächeninhalt der Mantelfläche einer Kugelzone, deren Höhe dz' ist, zur Oberfläche der Kugel, deren Radius $= n\lambda$ ist, d. h. es findet die Proportion statt:

$$\mathfrak{n} : \mathfrak{N} = 2\pi \cdot n\lambda \cdot dz' : 4\pi (n\lambda)^2.$$

Demnach ist:

$$\mathfrak{n} = N \cdot \frac{\bar{v}}{2\lambda^2 \cdot n} \cdot dz' \cdot dz \cdot dn \cdot e^{-n}.$$

Die mittlere Geschwindigkeit der Molecüle in der Richtung der X-Axe ist in der Schicht von der Dicke dz gleich $A + Bz$, in der anderen von uns betrachteten Schicht, deren Dicke dz' ist, besitzt dieselbe einen Werth gleich $A + B \cdot z'$. Jedes der von dz nach dz' gelangenden

Molecüle giebt daher, wenn m die Masse jedes derselben ist, die Bewegungsgrösse:

$$m \,.\, B \,.\, (z - z')$$

ab.

Die sämmtlichen aus dz nach dz' gelangenden Molecüle geben demnach die Bewegungsgrösse:

$$N \,.\, m \,.\, B \cdot \frac{\overline{v}}{2 \,.\, n \,.\, \lambda^2} \cdot e^{-n} \, (z - z') \,.\, dz \,.\, dz' \,.\, dn$$

ab.

Man muss nun zunächst in Bezug auf z' von $z' = z - n\lambda$ bis $z' = 0$ integriren, um die Wirkung aller unter der XY-Ebene gelegenen Schichten auf die Schicht dz zu erhalten, dies ergiebt:

$$\frac{1}{2} \cdot N \,.\, m \,.\, B \cdot \frac{\overline{v}}{2n \,.\, \lambda^2} \cdot (n^2 \,.\, \lambda^2 - z^2) \,.\, e^{-n} \,.\, dz \,.\, dn.$$

Hierauf integrirt man nach z von $z = 0$ bis $z = n\lambda$ und erhält:

$$\frac{1}{6} m \,.\, N \,.\, B \,.\, \lambda \,.\, \overline{v} \,.\, n^2 \,.\, e^{-n} \,.\, dn.$$

Nach n muss schliesslich noch von $n = 0$ bis $n = \infty$ integrirt werden. Nach dem aber, was früher von uns (Bd. 2, S. 66) gefunden worden ist, war [1]):

$$\int_0^\infty e^{-n} \,.\, n^2 \,.\, dn = \Gamma(3) = 2.$$

Man findet demnach die gesammte Reibung F zwischen der Flächeneinheit oberhalb und unterhalb der Ebene:

$$F = \frac{1}{3} \cdot m \,.\, N \,.\, \lambda \,.\, \overline{v} \,.\, B.$$

Nun ist aber:

$$m \,.\, N = \delta$$

gleich der Dichte des Gases und es ist, der Definition nach:

$$B = \frac{du}{dz}.$$

Wir finden demnach:

$$F = \frac{1}{3} \cdot \delta \,.\, \lambda \,.\, \overline{v} \cdot \frac{du}{dz}$$

Die Grösse, mit der $\frac{du}{dz}$ multiplicirt ist, bezeichnet man mit dem Namen Coefficienten der inneren Reibung; wir wollen für denselben künftig den Buchstaben η gebrauchen. Diese Reibungsconstante η wird demnach durch die Gleichung:

$$\eta = \frac{1}{3} \cdot \delta \,.\, \lambda \,.\, \overline{v} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

[1]) Man sehe: Schlömilch, Compendium 1. Auflage, Bd. II, S. 242.

definirt. Hierin bezeichnet δ die Dichte des Gases, λ die mittlere Weglänge und $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit. Ersichtlich ist der Coefficient η die innere Reibung, welche an der Flächeneinheit stattfindet, wenn die Geschwindigkeit sich in zur Fläche normaler Richtung auf einem Wege gleich der Längeneinheit um die Einheit der Geschwindigkeit ändert.

Da dieser Coefficient der inneren Reibung der Gase, die Grösse η, auf experimentellem Wege bestimmt werden kann, so ist, da in Gl. 3) sonst alle Grössen bekannt sind, die Möglichkeit gegeben, die Grösse λ der mittleren Weglänge ihrem absoluten Werthe nach zu ermitteln. Es findet sich:

$$\lambda = 3 \cdot \frac{\eta}{\delta} \cdot \frac{1}{\bar{v}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4)$$

oder wenn man für $\bar{v}$ seinen vorhin gefundenen Werth (Bd. 2, I, C, 12 Gl. 49, S. 79):

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \,.\, p}{\pi \,.\, \delta}}$$

einsetzt:

$$\lambda = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \eta \cdot \frac{1}{\sqrt{\delta}} \cdot \frac{1}{\sqrt{p}} \quad \ldots\ldots \quad 5)$$

2. Andere Ableitung der Formeln für die innere Reibung der Gase[1]).

Wir wählen wieder, wie vorhin, die XY-Ebene als Fläche, auf welche die gesuchte Reibung ausgeübt wird. Die Y-Axe sei der Bewegungsrichtung des Gases parallel. Zunächst bestimmen wir nun die Anzahl Theilchen, welche durch ein unendlich kleines am Coordinatenanfang liegendes Rechteck $dx \,.\, dy$ hindurch gehen und ermitteln die Bewegungsgrössen Q_1 und Q_2, die nach beiden Richtungen durch $dx \,.\, dy$ hindurch geführt werden.

Ausserdem wählen wir im Gase einen Punkt, dessen Coordinaten x_1, y_1, z_1 sind und betrachten denselben als die eine Ecke des Volumenelementes $dx_1 \,.\, dy_1 \,.\, dz_1$.

Sind N Molecüle in der Volumeneinheit enthalten, so sind im Volumenelemente $N \,.\, dx_1 \,.\, dy_1 \,.\, dz_1$ Molecüle vorhanden. Ist ferner $\mathfrak{T}$ die Zeit, welche im Mittel zwischen zwei auf einander folgenden Zusammenstössen eines Theilchens mit anderen verfliesst, so ist $\frac{1}{\mathfrak{T}}$ die Anzahl der von einem Theilchen in der Zeiteinheit begonnenen einzelnen Bahnen.

---

1) Diese Ableitung rührt von O. E. Meyer her; man sehe dessen Abhandlung: Ueber die innere Reibung der Gase. Pogg. Ann. Bd. 125, S. 589 bis 598.

N Theilchen beginnen also in der Zeiteinheit $\frac{N}{\mathfrak{T}}$ Bahnen und die im Volumenelemente enthaltenen Theilchen beginnen:

$$\frac{N}{\mathfrak{T}} \cdot dx_1 \,.\, dy_1 \,.\, dz_1$$

Bahnen. Dies ist also die Anzahl Theilchen, welche in der Zeiteinheit aus dem Volumenelemente austreten.

Die Zahl der Theilchen, welche den Weg r ohne Zusammenstoss mit anderen zurücklegen, ist aber nur der

$$e^{+\frac{r}{\lambda}}\text{te}$$

Theil derselben; wenn λ die mittlere Weglänge bezeichnet (man sehe Bd. 2, I, C, 6, Gl. 13, S. 49). Bezeichnet nun r den Abstand des Punktes x_1, y_1, z_1 vom Elemente $dx\ dy$, so ist:

$$r = \{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2\}^{\frac{1}{2}}$$

und dann ist:

$$\frac{N}{\mathfrak{T}} \cdot e^{-\frac{r}{\lambda}} \,.\, dx_1 \,.\, dy_1 \,.\, dz_1$$

die Anzahl Molecüle, welche aus dem Volumenelemente $dx_1 \,.\, dy_1 \,.\, dz_1$ austritt und eine Kugelfläche durchdringt, deren Radius r ist. Von diesen Molecülen geht nur der Theil durch das kleine Rechteck $dx \,.\, dy$ hindurch, der sich zu allen Molecülen verhält, wie die Projection von $dx.dy$ auf die Kugelfläche zur gesammten Kugelfläche. Ist ϑ der Winkel, den r mit der Z-Axe macht, so ist die Orthogonalprojection von $dx \,.\, dy$ auf die Kugelfläche gleich:

$$dx \,.\, dy \,.\, \cos\vartheta$$

und es gehen demnach von den aus $dx_1 \,.\, dy_1 \,.\, dz_1$ heraustretenden Molecülen nur:

$$\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{N}{\mathfrak{T}} \cdot \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r^2} \cdot \cos\vartheta \,.\, dx \,.\, dy \,.\, dx_1 \,.\, dy_1 \,.\, dz_1$$

durch das Flächenelement $dx \,.\, dy$ hindurch. Bei der Bestimmung des Betrages der übergeführten Bewegungsgrösse kann nun ohne Weiteres der auf Wärme bezügliche Theil der Molecularbewegung unberücksichtigt gelassen werden, da wir bei allen derartigen Untersuchungen annehmen, der Wärmezustand sei im ganzen Raume an allen Stellen derselbe. Nur auf der Uebertragung der fortschreitenden Bewegung der Schichten beruht die innere Reibung, daher braucht auch nur diese in Rechnung gezogen zu werden.

Ist die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung in der Richtung der Y-Axe im Volumenelemente $dx_1 \,.\, dy_1 \,.\, dz_1$ gleich v_1, so ist die mit den durch $dx \,.\, dy$ hindurchtretenden Molecülen übertragene Bewegungsgrösse dQ gleich:

$$dQ = \frac{Nm}{4\pi} \cdot \frac{1}{\mathfrak{T}} \cdot v_1 \cdot \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r^2} \cdot \cos\vartheta \,.\, dx \,.\, dy \,.\, dx_1 \,.\, dy_1 \,.\, dz_1,$$

wenn m die Masse eines jeden Molecüles ist.

Integrirt man nach x_1, y_1, z_1 über eine Hälfte des ganzen unendlich ausgedehnt gedachten Mediums, so erhält man die gesammte von dieser Seite auf die andere Seite durch $dx \,.\, dy$ hindurch gehende Bewegungsquantität.

In der Richtung der abnehmenden z tritt alsdann durch $dx\, dy$ hindurch:

$$Q_1 = dx \,.\, dy \cdot \frac{N \,.\, m}{4\pi} \cdot \frac{1}{\mathfrak{T}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\infty} v_1 \cdot \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r^2} \cdot \cos\vartheta \,.\, dx_1 \,.\, dy_1 \,.\, dz_1.$$

In der entgegengesetzten Richtung aber wird eine Bewegungsgrösse:

$$Q_2 = dx \,.\, dy \cdot \frac{N \,.\, m}{4\pi} \cdot \frac{1}{\mathfrak{T}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{0} v_1 \cdot \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r^2} \cdot \cos\vartheta \,.\, dx_1 \,.\, dy_1 \,.\, dz_1$$

übergeführt.

Die Differenz $Q_1 - Q_2$ ist die von der Seite der grösseren z auf die andere Seite ausgeübte innere Reibung F.

Setzen wir, wie schon früher:

$$v = A + B \,.\, z,$$

so ist:

$$v_1 = A + B \,.\, z_1.$$

Die Rechnung wird ohne Schwierigkeit ausführbar, wenn man Polarcoordinaten einführt. Die elementare Rechnung übergehen wir, dieselbe ergiebt:

$$F = dx \,.\, dy \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{m \,.\, N}{\mathfrak{T}} \cdot \lambda^2 \,.\, B \quad \ldots\ldots \quad 6)$$

Der Coefficient der inneren Reibung η wird aber, wie vorhin, definirt durch die Gleichung:

$$F = \eta \,.\, B \,.\, dx \,.\, dy$$

und es ergiebt sich somit [1]):

$$\eta = \frac{1}{3} \cdot m \,.\, N \cdot \frac{1}{\mathfrak{T}} \cdot \lambda^2.$$

Wenn aber die mittlere Geschwindigkeit der Molecüle v ist, so ist:

$$\bar{v} = \frac{\lambda}{\mathfrak{T}}.$$

Setzt man dies ein, so gelangt man zu derselben Gleichung, die wir schon vorhin gefunden hatten, nämlich zu:

[1]) Stefan findet, Wiener Sitzungsber. Bd. 65, Abth. II, Aprilheft, in der Abhandlung „Ueber die dynamische Theorie der Diffusion der Gase" die Formel $\eta = \frac{\pi}{8} \delta \,.\, \bar{v} \,.\, \lambda$.

$$\eta = \frac{1}{3} m \,.\, N \,.\, \bar{v} \,.\, \lambda = \frac{1}{3} \cdot \delta \,.\, \bar{v} \,.\, \lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7)$$

Setzt man, wie dies für einen ungefähren Ueberschlag nach den nahezu übereinstimmenden Versuchen von Maxwell, Meyer, Puluj, und Kundt und Warburg wohl zulässig ist, bei 15° C. für Luft[1]):

$$\eta = 0{,}00019 \text{ Gramm Centimeter-Secunde,}$$

$\bar{v} = 45910$ cm für 15° C. nach Meyer:

$$\delta = 0{,}001226 \text{ bei } 15^0,$$

so ergiebt sich aus der Formel 7) resp. 5):

$$\lambda = \frac{3\,\eta}{\delta \,.\, \bar{v}} = 0{,}0000101 \text{ cm.}$$

Die mittlere Weglänge beträgt demnach unter den angeführten Umständen ungefähr ein Zehntausendtel Millimeter, und die Zeit $\mathfrak{T}$ wird:

$$\mathfrak{T} = \frac{\lambda}{\bar{v}} = \frac{0{,}00001013}{45910} = 0{,}00000000022 \text{ Sec.}$$

Jedes Molecül erfährt demnach in jeder Secunde durchschnittlich 4600 Millionen Zusammenstösse mit anderen Theilchen.

Aus der Ordnung der Grösse λ erkennt man sofort, dass der Einwurf, den man gegen die kinetische Gastheorie daraus erheben zu können meint, dass man glaubt, aus ihr folgern zu dürfen, zwei in Berührung tretende Gase müssen sich sofort vollkommen mengen, der Theorie fremd ist. —

Führt man für die mittlere Weglänge λ den früher von Clausius angegebenen Näherungswerth ein (Bd. 2, I, C, 6, S. 56):

$$\lambda = \frac{3}{4} \frac{\delta^3}{\pi \,.\, \varrho^2},$$

worin δ den mittleren Molecularabstand bedeutet, und ϱ den Radius der Wirkungssphäre bezeichnet, so ergiebt sich, da:

$$N \cdot \delta^3 = 1$$

ist:

$$\eta = \frac{1}{4} \frac{m \,.\, \bar{v}}{\pi \,.\, \varrho^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

Diese Form lässt erkennen, worauf zuerst Maxwell aufmerksam gemacht hat, dass der Coefficient der inneren Reibung der Gase von der Dichtigkeit des Gases unabhängig ist, da der Molecularabstand δ nicht mehr in dem Ausdrucke für η vorkommt. η ist aber proportional der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$, und demnach wie diese der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur T des Gases proportional. Wir

[1]) Hierbei wird unberücksichtigt gelassen, dass Luft ein Gasgemisch ist und nicht aus gleichartigen Molecülen besteht.

werden im Weiteren sehen, ob diese theoretischen Folgerungen durch die experimentellen Resultate bestätigt werden.

3. Die Bestimmung des Coefficienten der inneren Reibung aus Pendelbeobachtungen.

Zur Bestimmung der inneren Reibung können einestheils Versuche dienen, welche den Reibungscoefficienten in absolutem Maasse ergeben, anderen Theils kann man durch Versuche, in welchen Gase durch sehr enge Röhren fliessen (Transpirationsversuche), Zahlen erhalten, welche gestatten, den Quotienten der Reibungscoefficienten zweier Gase oder desselben Gases unter verschiedenen Umständen zu ermitteln. Wir wenden uns zunächst zur Besprechung der ersten Art von Versuchen.

Zum ersten Mal hat wohl Stokes[1]) Werthe für den Coefficienten der inneren Reibung gegeben und zwar ermittelte er diesen Werth aus Baily's Pendelbeobachtungen. Die Voraussetzungen, auf denen seine Berechnung der Reibungsconstante beruht, sind jedoch in mehr als einer Beziehung anfechtbar. Stokes benutzte nämlich den Correctionsfactor für seine Rechnungen, den Baily abgeleitet hatte, um die Schwingungen eines Pendels auf den luftleeren Raum zu reduciren. Aller Wahrscheinlichkeit nach stellen diese Zahlen jenen Factor aber gar nicht dar. Baily liess nämlich, um diesen Correctionsfactor zu ermitteln, eine grosse Anzahl von Pendeln im lufterfüllten und im möglichst luftleeren Raume schwingen und verglich die Schwingungszeiten. Er berechnete die Correction, indem er den Raum, der nur sehr verdünnte Luft enthielt, als ein vollkommenes Vacuum betrachtete. Da aber nach Versuchen O. E. Meyer's und neueren Arbeiten von Kundt und Warburg auf experimentellem Wege dargethan worden ist, dass auch sehr verdünnte Luft noch eine sehr merkliche Reibung zeigt, zumal, wenn die Wandungen des umgebenden Gefässes dem schwingenden Pendel sehr nahe sind, so folgt daraus von selbst, dass Stokes bei der Berechnung des Coefficienten der inneren Reibung aus Baily's Pendelversuchen einen zu kleinen, nicht brauchbaren Werth erhalten musste.

Schon Bessel hat bei seinen berühmten Pendelversuchen eine Correction berechnet, mit der das Quadrat der beobachteten Schwingungszeit multiplicirt werden muss, um dasselbe auf den luftleeren Raum zu reduciren. Er stellt diesen Reductionsfactor durch einen Ausdruck von der Form:

$$\frac{1 - \frac{m'}{m}}{1 + k \cdot \frac{m'}{m}}$$

[1]) Stokes, On the theories of the internal friction of fluids in motion. Cambridge Phil. Trans. Bd. 8, Theil 3, S. 287. 1847.

dar, worin m die Masse des Pendels, m' die der verdrängten Luft und k eine von der Gestalt des Pendels abhängige Zahl darstellt[1]). Er bestimmte diese Zahl k für seinen Pendelapparat dadurch, dass er mehrere Beobachtungen, bei denen diese Correction verschiedene Grössen besass, mit einander combinirte.

Aus Bessel's Versuchen lässt sich ein Werth für die Reibung der Luft berechnen, der mit den neueren Messungen leidlich übereinstimmt. —

Bessel benutzte die Beobachtung der Schwingungszeiten von vier Pendeln, die er erhielt, indem er zwei Kugeln von gleicher Grösse, aber verschiedenem Gewicht an zwei Fäden verschiedener Länge aufhing.

Diese Versuche ergaben für die Zahl k den Mittelwerth[2]):

$$k = 0{,}956.$$

O. E. Meyer[3]) berechnet hieraus für den Reibungscoefficienten η der Luft den Werth:

$$\eta = 0{,}000275$$

und glaubt, dass derselbe ungefähr für 12° C. richtig sei.

Aber nicht nur aus der Veränderung der Schwingungszeit, sondern auch aus der allmäligen Abnahme der Schwingungsweite kann die innere Reibung abgeleitet werden. Stokes hat hierfür eine Gleichung abgeleitet, welche sich auf den Fall einer pendelnden Kugel bezieht. Nach ihm ist nämlich das logarithmische Decrement ε gleich:

$$\varepsilon = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{h' m'}{m + h \,.\, m'};$$

und zwar ist m hierin wiederum die Masse der pendelnden Kugel, m' die der von ihr verdrängten Luft und h und h' haben die Werthe:

$$h = \frac{1}{2} + \frac{9\sqrt{2\eta \,.\, \tau}}{4 \,.\, a\sqrt{\delta \,.\, \pi}},$$

$$h' = \frac{9 \,.\, \sqrt{2\eta\tau}}{4a \,.\, \sqrt{\delta\,\pi}} \cdot \left(1 + \frac{\sqrt{2\eta\tau}}{a.\sqrt{\delta.\pi}}\right),$$

wobei a den Radius der Kugel, δ die Dichte der Luft und τ die Schwingungsdauer bezeichnet.

Unter Benutzung dieser Formeln kann man aus einer grossen Anzahl von Beobachtungen, welche Girault in Caën über das logarithmische Decrement einer schwingenden Holzkugel[4]) angestellt hat, einen für mittlere Temperaturen gültigen Werth von η berechnen. O. E. Meyer fand auf diese Weise aus Girault's Beobachtungen:

---

[1]) Diese Notizen sind zum grössten Theil der Abhandlung O. E. Meyer's entnommen: Ueber die innere Reibung der Gase. Pogg. Ann., Bd. 125, S. 177 bis 202 (1863).

[2]) Bessel, Versuche über die Kraft der Erde. Astronomische Nachrichten, Bd. 10, S. 105. (1832.)

[3]) O. E. Meyer, Pogg. Ann., Bd. 125, S. 195.

[4]) Mém. de l'Acad. imp. des sciences, arts et belles lettres de Caën. 1860.

$$\eta = 0{,}0003842.$$

In neuerer Zeit hat O. E. Meyer selbst die Theorie[1]) der Pendelschwingungen einer Kugel für den Fall untersucht, dass der Einfluss der inneren Reibung des Mediums, insoweit derselbe von der Kugel herrührt, berücksichtigt wird, dass hingegen die Reibung des Pendelfadens vernachlässigt werden kann und hat diese Theorie hierauf mit eigenen Versuchen[2]) verglichen.

Für die Schwingungsdauer τ und das logarithmische Decrement ε der Amplituden ergaben sich folgende Formeln:

$$\tau^2 = \pi^2 \cdot \frac{(m + h \,.\, m') \,.\, l}{(m - m') \,.\, g},$$

$$\varepsilon = \frac{\frac{1}{2}\pi \,.\, h' \,.\, m'}{m + \frac{1}{2}\cdot\left(h + \frac{1}{2}\right) \,.\, m'}.$$

Hierin ist:

$$h = \frac{1}{2}\,\frac{9}{4 \,.\, \nu \,.\, a} \text{ und } h' = \frac{9}{4\,\nu a}\cdot\left(1 + \frac{1}{\nu \,.\, a} - \frac{1}{2}\,\frac{\varepsilon}{\pi}\right) \quad . \quad . \quad 9)$$

m, m' und a haben dieselbe Bedeutung wie vorhin, l ist die Pendellänge, g die Acceleration der Schwere.

ν hängt mit dem Reibungscoefficienten η durch die Formel:

$$\nu^2 = \frac{\pi \,.\, \delta}{2 \,.\, \eta \,.\, \tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10)$$

zusammen, wenn δ die Dichte der Luft bedeutet.

Für die wirkliche Berechnung bediente sich O. E. Meyer jedoch der abgekürzten, aber genügend genauen Formeln:

$$\varepsilon = \frac{\pi}{2}\cdot h' \cdot \frac{m'}{m}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 11)$$

$$h' = \frac{9}{4\,\nu \,.\, a}\cdot\left(1 + \frac{1}{\nu \,.\, a}\right).$$

Um Schwingungen mit möglichst kleinen Geschwindigkeiten beobachten zu können, musste mit sehr langen Pendeln experimentirt werden. Er hing zu dem Zwecke eine Holzkugel von circa 20 cm Durchmesser an sehr dünnen Kupferdrähten auf, die bei den verschiedenen Versuchsreihen die Längen l = 14,5528 m, = 9,4890 m und = 4,4868 m besassen.

Die Schwingungsamplituden wurden durch ein horizontal gerichtetes Fernrohr an einem Ocularmikrometer gemessen. Die Schwingungszeit wurde nach der Borda'schen Methode[3]) durch Coincidenzbeobachtungen

---

[1]) O. E. Meyer, Ueber die pendelnde Bewegung einer Kugel unter dem Einflusse der inneren Reibung der Gase. Crelle's Journal. Bd. 75, S. 31 bis 38.

[2]) Pendelbeobachtungen, Pogg. Ann. Bd. 142, S. 481 bis 524.

[3]) Méchain und Delambre, Base du système métrique décimal. Bd. 3, S.337 (1810).

bestimmt. Ausserdem wurde Temperatur, Druck und Feuchtigkeitsgehalt der Luft sorgfältig ermittelt.

Zur Berechnung der Schwingungszeiten verfuhr O. E. Meyer nach dem von Bessel[1]) angegebenen Verfahren. Für die Reduction auf unendlich kleine Schwingungen ist die Kenntniss der absoluten Schwingungswinkel nöthig; diese erhält man aus der Ablesung am Ocularmikrometer und der Dimension des Apparates nach Elimination der Drehung, welche die Schwingungsebene durch die Erdrotation während einer Beobachtungsreihe erlitten hat.

Es ergab sich die Schwingungszeit τ

für das lange Pendel $\tau = 3{,}84497$ Sec. mittlere Zeit,
„ „ mittlere „ $\tau = 3{,}11224$ „
„ „ kurze „ $\tau = 2{,}15312$ „

Etwas umständlicher müssen wir über die Ermittelung des Gesetzes der Schwingungsbogen referiren[2]). Bei Vernachlässigung des Quadrates der sehr kleinen Geschwindigkeit des Pendels und der umgebenden Luft gegen diese Geschwindigkeit selbst erhält man bekanntlich das Gesetz, dass die Schwingungsbogen in geometrischen Progressionen abnehmen. Bezeichnet daher φ den Schwingungswinkel, $-\delta\varphi$ seine negative Zunahme und ε eine Constante, so ist:

$$-\delta\varphi = \varepsilon \,.\, \varphi.$$

Da jedoch diese Formel die aufeinander folgenden Amplituden nicht streng darstellt, so setzt man in einer weiteren Annäherung:

$$-\delta\varphi = \varepsilon \,.\, \varphi \,.\, (1 + \beta \,.\, \varphi),$$

worin β eine neue Constante bedeutet. Nehmen, wie dies hier der Fall ist, die Amplituden sehr langsam ab, so kann man:

$$\frac{\delta\varphi}{\tau} = \frac{d\varphi}{dt}$$

setzen. Wenn man hierin den Werth von $\delta\varphi$ einsetzt, so erhält man eine Differentialgleichung, welche Gronau[3]) über die Zeit von p Schwingungen integrirt hat. Das Integral lautet:

$$lognat\left(\frac{\varphi_0}{\varphi_p}\;\frac{1 + \beta \,.\, \varphi_0}{1 + \beta \,.\, \varphi_p}\right) = p \,.\, \varepsilon \quad \ldots\ldots \quad 12)$$

wenn φ_0 die Amplitude am Anfang, φ_p nach Ablauf von p Schwingungen bedeutet.

Dieses Gesetz benutzte O. E. Meyer in der auf Briggs'sche Logarithmen reducirten Form:

---

1) Untersuchungen, Abhandl. der Berl. Akad. (1826), S. 15 und 28.
2) Man sehe O. E. Meyer's Originalabhandl. Pogg. Ann. Bd. 142, S. 513. ff.
3) Gronau, Ueber die Bewegung schwingender Körper im widerstehenden Mittel. Programm der Johannisschule in Danzig. 1850.

$$\log \frac{1 + \beta \cdot \varphi_n}{\varphi_n} = C + n \cdot \lambda.$$

Hierin ist n die Stellenzahl einer einfachen Beobachtung und hängt mit p daher durch die Gleichung:

$$p = n \cdot q$$

zusammen, worin q die Anzahl der in jedem Intervalle zwischen zwei Ablesungen vollzogenen Schwingungen bedeutet.

Wie β, so sind auch C und λ von τ abhängige, aber von n unabhängige Constanten.

λ bestimmt sich aus:

$$\lambda = q \cdot \varepsilon \cdot \log. e,$$

C aus der Formel:

$$C = \log. \frac{1 + \beta \cdot \varphi_0}{\varphi_0}.$$

β wird auf folgende Weise berechnet:

Es ist:

$$\log. \frac{\varphi_0}{\varphi_n} \frac{1 + \beta \cdot \varphi_n}{1 + \beta \cdot \varphi_0} = n \cdot \lambda$$

und ebenso:

$$\log. \frac{\varphi_{m-n}}{\varphi_m} \cdot \frac{1 + \beta \cdot \varphi_m}{1 + \beta \cdot \varphi_{m-n}} = n \cdot \lambda.$$

Hieraus folgt:

$$\beta = \frac{\frac{1}{\varphi_n} \cdot \frac{1}{\varphi_{m-n}} - \frac{1}{\varphi_0} \cdot \frac{1}{\varphi_m}}{\frac{1}{\varphi_0} + \frac{1}{\varphi_m} - \frac{1}{\varphi_n} - \frac{1}{\varphi_{m-n}}}.$$

Man kann also β aus je vier Beobachtungen ermitteln. Unter Berücksichtigung aller Kunstgriffe, welche zur thunlichsten Elimination zufälliger Beobachtungsfehler dienen konnten, ergab sich dann das durch Gleichung 12) definirte ε:

für das lange Pendel $\varepsilon = 0{,}000578$
" " mittlere Pendel $\varepsilon = 0{,}000515$
" " kurze Pendel $\varepsilon = 0{,}000375$

Ferner ergaben die übrigen Messungen:

$$a = 21{,}02 \text{ cm}, \; m = 2471{,}3 \text{ g}, \; m' = 5{,}77 \text{ g}.$$

Mit den angegebenen Zahlendaten findet man für eine mittlere Temperatur von 18° C. aus Beobachtungen

des langen Pendels $\eta = 0{,}000232$ cm-Sec.
" mittleren " $\eta = 0{,}000233$
" kurzen " $\eta = 0{,}000184$

im Mittel: $\eta = 0{,}000216$ cm-Sec. bei 18° C.

Dieser Werth zeigt, wie wir sehen werden, mit den auf andere Weise gefundenen eine befriedigende Uebereinstimmung.

Um ein Urtheil über die Reibung in Flüssigkeiten zu erhalten, hatte schon früher Coulomb[1]) kreisrunde, planparallele Scheiben in ihrem Schwerpunkte an einem Faden horizontal aufgehängt, und dieselben in ihrer Ebene um den verticalen Faden als Axe in den betreffenden Flüssigkeiten drehende Schwingungen machen lassen. In Folge der Reibung der Flüssigkeit werden die Schwingungsweiten allmälig kleiner, und zwar nehmen dieselben mit fast absoluter Genauigkeit nach einer geometrischen Reihe ab. Die logarithmischen Decremente können unmittelbar zur Bestimmung des Reibungscoefficienten dienen.

4. O. E. Meyer's Versuche zur Bestimmung der inneren Reibung der Gase.

Diese Methode ist in neuerer Zeit wiederholt zur Messung der inneren Reibung auch in Gasen benutzt worden und zwar haben nach einander O. E. Meyer, Maxwell, Kundt und Warburg und Puluj sich dieses Verfahrens bedient.

Bei allen Versuchen, bei denen sich ein Körper in einer Flüssigkeit bewegt, setzt er auch diese mit in Bewegung, und seine eigene Geschwindigkeit nimmt in dem Maasse ab, als er der Flüssigkeit lebendige Kraft mittheilt. Der auftretende Widerstand hat zweierlei Ursachen, einmal muss der sich bewegende Körper Flüssigkeit verdrängen, dann aber auch ist die Reibung der Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers und der bewegten Flüssigkeitsschichten an einander zu überwinden.

Nur um den letzten dieser Theile, um die Bestimmung der inneren Reibung handelt es sich bei den meisten Versuchen; die Existenz eines Gleitungscoefficienten, eines Coefficienten der äusseren Reibung, ist erst in neuerer Zeit durch die sehr sorgfältigen Untersuchungen von Kundt und Warburg[2]) mit Sicherheit nachgewiesen worden. Früher nahm man an, dass die Gase an der Oberfläche der untersuchten Substanzen so fest haften, dass ein Gleiten der Gase an der Oberfläche nicht stattfinde. Wäre diese Annahme richtig, so könnte von einer äusseren Reibung nicht die Rede sein und es träte z. B. bei Versuchen mit Kreisscheiben, welche um eine zu ihrer Ebene im Mittelpunkte senkrechte Axe schwingen, nur die innere Reibung auf; dann wäre die Theorie der Versuche verhältnissmässig einfach.

Wir unterziehen die wichtigsten Versuchsreihen der Reihe nach einer kurzen Besprechung sowohl bezüglich der Methoden, als auch mit Rücksicht auf die gefundenen Resultate.

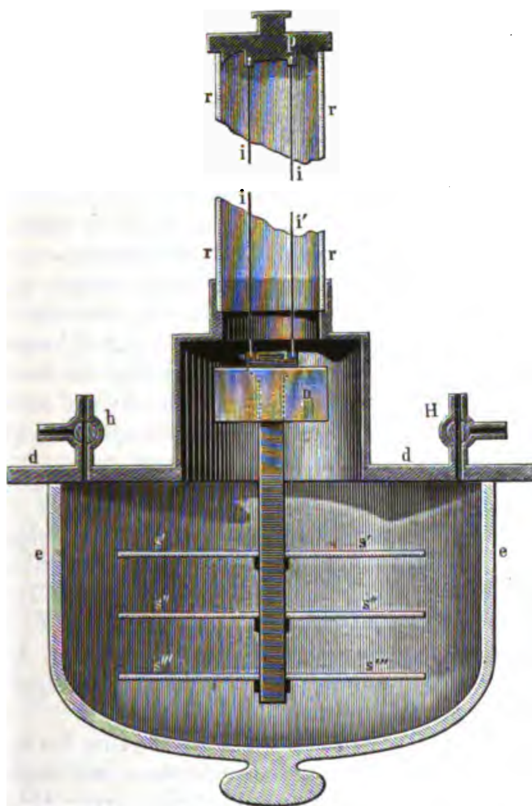
---

1) Mém de l'Inst. national. Bd. 3, S. 246.
2) Pogg. Ann., Bd. 155, S. 339.

Wir besprechen vorerst diejenigen Meyer'schen Versuche[1]), welche nach der Coulomb'schen Methode angestellt worden sind.

Der zu den Versuchen dienende Apparat besteht (wie Fig. 6 zeigt) in der Hauptsache aus einem Gefässe *ee*, in welchem an zwei Fäden *ii*

Fig. 6.



(bifilar) drei congruente, um ihre gemeinschaftliche verticale Axe drehbare, horizontale, planparallele Kreisscheiben aufgehängt sind. Von diesen drei Scheiben sind die beiden äusseren derart beweglich, dass sie der dritten beliebig genähert werden können, ohne dass dadurch der Parallelismus der drei Scheiben und ihre normale Stellung zur Durchgangsaxe geändert wird. Drückt man die drei Scheiben fest zusammen, so bilden dieselben eine einzige, und die Reibung muss dann, abgesehen von stö-

---

1) O. E. Meyer, Ueber die innere Reibung des Gases. Pogg. Ann., Bd. 125, S. 177 bis 209, S. 401 bis 420, S. 564 bis 599.

renden Vorgängen am Rande der Scheiben, nur den dritten Theil von der Reibung betragen, welche stattfindet, wenn man sechs reibende Flächen hat. Die Einrichtung des Apparates gestattet die Bestimmung des Reibungscoefficienten der Luft und anderer Gase bei jedem beliebigen Drucke, welcher kleiner als der der Atmosphäre ist.

Der Theil des logarithmischen Decrementes des schwingenden Systems, der von der durch die Scheiben bewirkten inneren Reibung herrührt, muss drei Mal so gross sein, wenn die drei Scheiben s' s'' s''' sich in angemessenen Entfernungen befinden, als wenn die drei Scheiben zu einer einzigen vereinigt sind.

Die Figur erläutert die Einrichtung des ganzen Apparates zur Genüge. Auf eine verkehrt aufgestellte grössere Luftpumpenglocke ist luftdicht ein Deckel *dd* befestigt, welcher die Röhre *rr* trägt. Am oberen Ende der letzteren befindet sich ein ebenfalls luftdicht eingelassener Torsionskreis *p*. An diesem Torsionsapparate war durch bifilare Aufhängung die verticale Axe befestigt, welche ausser den drei Scheiben auch noch den kleinen Spiegel *n* trug. Durch zwei Hähne *h* und *H*, welche ausserdem noch an diesem Deckel angebracht waren, konnte das Innere des Apparates einerseits mit einer Luftpumpe, andererseits mit einem Manometer communiciren, um sowohl im Inneren des Apparates verschiedene Drücke herstellen, als auch dieselben messen zu können.

Die Schwingungen des Apparates wurden durch den Spiegel *n* beobachtet, der das Bild einer horizontal aufgestellten Scala in ein Fernrohr reflectirte. Die Schwingungen der in dem abgeschlossenen Raume hängenden Scheiben s' s'' s''' wurden durch Drehung des Torsionskreises *p* eingeleitet. Bei den Beobachtungen wurde gleichzeitig die Schwingungsdauer des Apparates und das logarithmische Decrement bestimmt. Die Temperatur im Apparat wurde an einem durch eine Stopfbüchse eingeführten Thermometer gemessen.

Zur Berechnung der Beobachtungen diente eine Formel, welche von O. E. Meyer schon früher[1]) für Beobachtungen mit einer Scheibe abgeleitet worden war. Wir verweisen bezüglich deren Ableitung auf die Originalabhandlung.

Mit Vernachlässigung von Grössen, welche von der Ordnung des Quadrates des logarithmischen Decrementes sind, kann man denjenigen Theil des logarithmischen Decrementes einer pendelnden Scheibe, welcher der Reibung der Luft seine Entstehung verdankt, durch folgende Formel ausdrücken:

$$\varepsilon = \frac{\pi \,.\, R^4}{2M} \sqrt{\frac{\pi}{2} \cdot \eta \,.\, \delta \,.\, t} \quad \ldots \ldots \quad 13)$$

Hierin ist *R* der Radius der Scheibe, *M* das Trägheitsmoment des

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 123, S. 402.

schwingenden Apparates, t dessen Schwingungszeit, η der Reibungscoefficient und δ die Dichtigkeit der Luft. Das Trägheitsmoment M des Apparates wurde auf die bekannte von Gauss[1]) angegebene Weise experimentell bestimmt.

Sind die drei Scheiben nicht zu einer vereinigt, sondern befinden sich dieselben in angemessenen Entfernungen, so übt die Luft auf jede der drei Scheiben denselben Einfluss aus und es wird in diesem Falle das logarithmische Decrement ε' den dreifachen Werth, wie im ersten Falle besitzen, es ist alsdann:

$$\varepsilon' = 3 \cdot \frac{\pi \, . \, R^4}{2\,M} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2} \cdot \eta \, . \, \delta \, . \, t}.$$

Da bei den beiden Beobachtungen mit getrennten und mit ungetrennten Scheiben die Schwingungszeit t und das Trägheitsmoment M nicht merklich verschieden sind, so kann man die Differenz $\varepsilon' - \varepsilon$ ohne Weiteres zur Bestimmung des Reibungscoefficienten η verwenden.

Es empfiehlt sich, die Differenz $\varepsilon' - \varepsilon$ und nicht ε oder ε' selbst zur Berechnung von η zu verwenden, da die Steifheit der Aufhängungsdrähte, der Luftwiderstand anderer Theile des Apparates, z. B. des Spiegels, Kräfte liefern, deren Einfluss bei der Differenz der Decremente aus der Rechnung fällt, deren Ermittelung sonst aber fast unübersteigliche Hindernisse darbieten würde. Zunächst stellte Meyer eine Anzahl Beobachtungen an, um die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten vom Drucke zu ermitteln.

Es war bei diesen Versuchen, zu welchen drei Messingscheiben dienten:

$$M = 55\,500,$$

wobei das Gramm als Massen- und das Centimeter als Längeneinheit diente. R der Radius der Scheibe betrug:

$$R = 9{,}99 \text{ cm},$$

die Schwingungszeit t:

$$t = 14{,}1975 \text{ Secunde},$$

die Temperatur 22,4° C. Es ergab sich[2]):

Druck p mm	Differenz der log. Decrem. $\varepsilon' - \varepsilon$	Reibungsconstante η
757,5	0,001676	0,000332
500,6	0,001311	0,000307
251,1	0,000813	0,000236

[1]) Gauss, Intensitas vis magneticae terrestris. S. 36.
[2]) Pogg. Ann., Bd. 125, S. 578.

Bei einer anderen ähnlichen Versuchsreihe [1]) ergab sich bei einer Temperatur von 21,4° C.:

Druck mm	Differenz der log. Decrem. $\varepsilon' - \varepsilon$	Reibungs-coefficient η
747,2	0,001619	0,000313
494,9	0,001268	0,000336
239,7	0,000740	0,000204

Bei einer anderen Versuchsreihe [2]) mit gläsernen Scheiben, für welche:

$$M = 6850, \quad R = 7{,}5657 \text{ cm}, \quad t = 8{,}895 \text{ Sec.},$$

die Temperatur gleich 20,4° C. war, ergab sich:

Druck mm	Differenz der log. Decrem. $\varepsilon' - \varepsilon$	Reibungs-coefficient η
749,1	0,00342	0,000388
499,7	0,00323	0,000385
250,5	0,00208	0,000318

Die Versuche ergeben somit, soweit die Genauigkeit der Zahlen überhaupt ein Urtheil gestattet, das Resultat, dass der Reibungscoefficient der Luft mit abnehmender Dichte weit langsamer abnimmt als diese. Demnach ist das Maxwell'sche Gesetz, nach welchem die Reibungsconstante (man sehe Gl. 8, S. 86) eines Gases unabhängig von der Dichte sein sollte, wahrscheinlich wenigstens angenähert richtig. Dass dasselbe nur innerhalb gewisser Grenzen und auch da nur angenähert gültig sein könne, ergiebt sich auch schon daraus, dass die Annahme einer beliebigen Gültigkeit desselben zu der absurden Consequenz führen würde, dass ein Gas von der Dichtigkeit 0 eine ebenso grosse Reibung besitzen müsse, wie unter normalem Drucke, oder dass im Vacuum dieselbe Reibung vorhanden sein müsse, wie im lufterfüllten Raume. —

Weitere Consequenzen lassen sich wegen der geringen Zuverlässigkeit der beobachteten Werthe von η zunächst wohl kaum aus obigen Zahlen ziehen.

---

1) A. a. O., S. 581.
2) A. a. O., S. 583.

Innerhalb sehr enger Grenzen hat auch O. E. Meyer versucht, das zweite Gesetz, welches sich aus der Maxwell'schen Theorie ergab, einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Die Theorie verlangt nämlich (man sehe Gl. 8, S. 86), dass die Reibungsconstante η eines Gases der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional sein müsse.

Die Beobachtungen nach der hier gewählten Methode liefern aber nicht direct die Reibungsconstante η, sondern zunächst die Grösse:

$$\sqrt{\eta \,.\, \delta},$$

das geometrische Mittel aus η und der Dichtigkeit der Luft. Dieser Werth aber ändert sich proportional der Grösse $\sqrt[4]{\frac{1}{T}}$. Eine Temperaturerhöhung des Gases um 10° C. würde demnach die Grösse $\sqrt{\eta \,.\, \delta}$ und die ihr proportionale Grösse $\varepsilon' - \varepsilon$ nur um 1 Procent ändern und das ist eine Aenderung, welche ganz und gar innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler liegt. Der Theorie nach müsste somit die Differenz der logarithmischen Decremente von der Temperatur nahezu unabhängig gefunden werden. Meyer fand bei einem constanten Drucke von nahezu 750 mm durch Versuche mit gläsernen Scheiben:

Temperatur °C.	Druck p	Differenz der log. Decrem. $\varepsilon' - \varepsilon$	Reibungscoefficient[1]) η
8,3	745,6	0,00375	0,000333
21,5	756,6	0,00364	0,000323
34,4	751,5	0,00377	0,000316

Diese Resultate scheinen demnach der Maxwell'schen Theorie nicht zu widersprechen, wenn wir auch nicht wagen, dieselbe als eine Bestätigung des Gesetzes in Anspruch zu nehmen.

5. Maxwell's Experimente über die innere Reibung.

Auch Maxwell[2]) bediente sich für die Messung der inneren Reibung des Coulomb'schen Verfahrens; seine Versuchsmethode ist nur insofern von der Meyer's verschieden, als er jede der drei mit einander verbundenen Scheiben zwischen zwei festen Scheiben schwingen liess, so dass

[1]) A. a. O., S. 585 und 586.
[2]) On the viscosity and internal friction of air and other gases. Phil. Transact. of the Roy. Soc. of London. Bd. 156 (1866), S. 249 bis 268.

die innere Reibung in sechs getrennten Luftschichten wirkte. Im Uebrigen ähnelte die von ihm getroffene Einrichtung und das angewendete Verfahren dem Meyer's auch sonst in vielen Stücken. Die beweglichen Scheiben hingen bei Maxwell jedoch an einem einzigen Stahldraht. Dieses Verfahren vermeidet den nicht unwesentlichen Uebelstand, dass der Schwerpunkt des schwingenden Systemes bei jeder Oscillation gehoben und gesenkt wird.

Um den Apparat ohne Erschütterungen in drehende Schwingungen versetzen zu können, war an das untere Ende der Scheibenaxe ein Magnet befestigt, der von aussen durch andere Magnete aus seiner Richtung abgelenkt werden und dadurch das ganze System in Bewegung setzen konnte.

Maxwell hing seinen schwingenden Apparat an nur einem hart gezogenen Stahldrahte auf, dessen Torsionselasticität genau bestimmt worden war. Die elastische Nachwirkung wurde als constant angenommen, da der Draht schon Monate lang vorher aufgehangen mit gleicher Belastung sehr viele Male bei verschiedenen Temperaturen in Torsionsschwingungen von denselben Anfangslagen aus, welche später bei den Versuchen benutzt wurden, versetzt worden war. Spätere Versuche, welche O. E. Meyer[1]) auf dieselbe Weise mit bifilar aufgehangenen Scheiben angestellt hat, zeigten eine solche Uebereinstimmung mit Maxwell's Resultaten, dass man wohl annehmen kann, dass die elastische Nachwirkung eines derartig behandelten Drahtes bei constanter Temperatur wirklich schliesslich einen nahe constanten Werth annimmt.

Unter der Annahme, dass die Luft an den Oberflächen der Scheiben fest hafte und somit keine merkliche äussere Reibung vorhanden sei, und unter der weiteren Voraussetzung, dass jede unendlich dünne Luftschicht für sich als Ganzes oscillire, wurde die Theorie der Versuche aufgestellt. Dem Einflusse der Luftbewegungen am Scheibenrande suchte Maxwell dadurch Rechnung zu tragen, dass er annahm, dieselben wirkten gerade so, als ob die Scheiben etwas grösser wären.

Wir wollen uns auf eine Reproduction dieser Theorie nicht einlassen. Wir halten besonders das Verfahren, durch welches dem Einflusse des Randes Rechnung getragen worden ist, für sehr angreifbar; da jedoch diese ganze Correction von sehr geringfügigem Betrage ist, so mag immerhin eine solche angenäherte Rechnung für zulässig gelten.

Einen wesentlichen Vortheil besitzt jedoch die Maxwell'sche Einrichtung vor der Meyer's, nämlich den, dass durch die Einführung der festen Scheiben die Formel, durch welche aus den Beobachtungen die Werthe des Reibungscoefficienten η gefunden werden, unmittelbar diesen Werth η selbst ergiebt. Meyer's Formel, welche für nur bewegliche Scheiben gilt, ergiebt zunächst (man sehe S. 94 u. 95) die Quadratwurzel aus η, und dadurch werden die Beobachtungsfehler mit doppeltem Ge-

---

[1]) O. E. Meyer: Ueber die innere Reibung der Gase. Dritte Abhandlung. Pogg. Ann. Bd. 143, S. 14 bis 26.

wicht auf das Endresultat einwirken, als bei Anwendung von **Maxwell's** Formel.

Die Formel **Maxwell's**, welche zur Berechnung von η dient, lautet[1]):

$$\eta = \frac{4 \,.\, M \,.\, a \,.\, (\varepsilon - k)}{N \,.\, \pi \,.\, \mathfrak{T} \,.\, R^4 \,.\, \left(1 + \frac{4\alpha}{R}\right) \,.\, (1 + \vartheta)} \quad . \; . \; . \; . \quad 10)$$

in derselben ist M das Trägheitsmoment des Apparates, a der Abstand der Innenfläche der festen und der beweglichen Scheiben, N die Anzahl der der Luftreibung ausgesetzten Scheibenflächen, R der Radius der Scheiben. Ferner ist:

$$\alpha = \frac{2b}{\pi} \cdot lognat\, 10 \,.\, \left\{log\; 2 + m + log\; sin\; \frac{(b - a)}{2b}\right\}$$

eine Correction wegen des Randes, wobei $2b$ der Abstand der Innenfläche zweier fester Scheiben, $b - a$ die Dicke der reibenden Luftschicht ist. $\mathfrak{T}$ ist die Schwingungszeit, ε das auf die Basis e bezügliche beobachtete logarithmische Decrement, k der Theil dieses logarithmischen Decrementes, welcher nicht von der inneren Luftreibung, sondern von anderen Widerständen abhängt. ϑ ist eine Reihe, deren Werth von der Dichte der Luft abhängt, und welche um so mehr convergirt, je grösser die Schwingungsdauer $\mathfrak{T}$, je kleiner der Scheibenabstand a, je kleiner die Dichte und je grösser der Reibungscoefficient ist.

Maxwell findet aus seinen Versuchen für 0° C. den Reibungscoefficienten η der trockenen Luft:

$$\eta = 0{,}0001878$$

und glaubt, was nicht wahrscheinlich ist, dass dieses Resultat bis auf $^1/_3$ Procent richtig sei.

Ausserdem glaubt **Maxwell** aus seinen Versuchen das Resultat ableiten zu können, dass der Reibungscoefficient η nicht, wie es die Theorie (Gl. 8, S. 86) fordert, der Quadratwurzel, sondern der absoluten Temperatur selbst proportional sei. Er fand nämlich, dass, wenn er die absolute Temperatur des Gases im Verhältniss von

$$1 : 1{,}2605$$

wachsen liess, die innere Reibung im Verhältniss von

$$1 : 1{,}2624$$

wuchs[2]). Das Temperaturintervall betrug hierbei 134° F. oder ungefähr 75° C.

Denselben Weg, den vor ihm schon **Maxwell** betreten hatte, schlug späterhin auch O. E. **Meyer**[3]) ein, auch er brachte zwischen die drei

---

[1]) **Maxwell**, Phil. Trans., Bd. 156, S. 263, Gl. 24.

[2]) **Maxwell**, a. a. O., S. 256.

[3]) O. E. **Meyer**: Ueber die innere Reibung der Gase. Dritte Abhandlung. Pogg. Ann. Bd. 143, S. 14 bis 26.

beweglichen Scheiben seines Apparates und oberhalb und unterhalb derselben feste Scheiben an. Er bediente sich jedoch, wie schon früher, der bifilaren Aufhängung, damit nicht die veränderliche Torsion, sondern die constante Schwerkraft die Ursache der Schwingungen würde, und damit die elastische Nachwirkung der Aufhängungsdrähte nur verschwindend wenig auf die Abnahme der Amplitude einwirken konnte.

Bei Betrachtung der gemessenen Amplituden zeigte sich, dass die Regelmässigkeit der horizontalen Oscillationen der Scheiben, welche bei Ableitung der Theorie vorausgesetzt waren, durch die periodischen Hebungen und Senkungen des bifilar aufgehängten Apparates gestört worden waren; das logarithmische Decrement wuchs mit den Amplituden. Durch einen sehr geschickten Kunstgriff hat Meyer jedoch diese Schwierigkeit erfolgreich überwunden. Die Reibung bei der horizontalen Bewegung bewirkt nämlich eine Abnahme der Amplitude, welche der Geschwindigkeit proportional ist, also eine Abnahme nach einer geometrischen Reihe. Die vom Quadrate der Geschwindigkeit abhängige Störungsbewegung fügt eine Vermehrung der Abnahme hinzu, welche dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional ist. Hierdurch wird man genöthigt, für die Abnahme der Amplituden ein Gesetz [1]) anzunehmen, welches eine geometrische Reihe als speciellen Fall in sich schliesst. Dieses Gesetz lautet:

$$lognat\left(\frac{\Phi}{\varphi}\cdot\frac{1+\beta\,.\,\varphi}{1+\beta\,.\,\Phi}\right)=p\,.\,\varepsilon \quad \ldots\ldots \quad 15)$$

Hierin ist Φ die anfängliche Grösse der Amplitude, φ die Amplitude nach p Schwingungen, β ist eine constante Zahl, ε das logarithmische Decrement. Durch Division zweier Gleichungen von der Form von 15) kann β leicht ermittelt und damit dann ε bestimmt werden.

Meyer [2]) theilt folgende Versuchsreihe mit:

---

[1]) O. E. Meyer, Pogg. Ann. Bd. 143, S. 20 und Crelle's Journal für Mathematik. Bd. 39, S. 241. Man sehe auch diesen Band S. 90.

[2]) A. a. O. Pogg. Ann. Bd. 145, S. 23.

Nummer der Versuche	Stellung der Scheiben	Abstand der beweglichen von den festen Scheiben	Logarithmisches Decrement ε	Constante Zahl β	Temperatur	Druck	Zahl der Versuche
		mm			^{0} C.	mm	
1	getrennt	10	0,00284	0,000163	15,8	751,3	12
2	getrennt	5	0,00469	0,000071	17,1	751,9	8
3	alle drei zu einer vereinigt	5	0,00200	0,000370	18,4	755,1	13
4	desgl. einige Tropfen Oel zwischen die Scheiben	5	0,00197	0,000370	18,6	754,9	10
5	wie unter 4	10	0,00107	0,000361	18,6	754,8	12
6	getrennt	3,2	0,00668	0,000081	25,0	753,2	41
7	wie unter 4	3,2	0,00246	0,000097	25,1	752,8	35

Aus den Versuchen 1, 2, 4, 5 fand Meyer:

$$\eta = 0{,}000197, \quad \varkappa = 0{,}00029 \text{ für } 18^0 \text{C.},$$

aus den Versuchen 6 und 7:

$$\eta = 0{,}000190, \quad \varkappa = 0{,}00036 \text{ für } 25^0 \text{C.},$$

und dies sind Zahlen, welche sowohl unter sich, als auch mit den Maxwell'schen Resultaten, welche:

$$\eta = 0{,}000200 \text{ für } 18^0 \text{C.}$$

ergeben, sehr gut übereinstimmen

Noch neuere Versuche von O. E. Meyer[1]) nach derselben Methode, welche dazu dienen sollten, die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur zu ermitteln, ergaben:

$$\eta = 0{,}000196 \text{ für } 19^0 \text{C.}$$

Eine sehr umfassende Experimentaluntersuchung, welche sich gleichzeitig auf mehrere hierhergehörige Gebiete (Reibung und Wärmeleitungsfähigkeit sehr verdünnter Gase) erstreckt, ist in der Abhandlung von Kundt und Warburg mitgetheilt: „Ueber Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase“[2]).

Fig. 7.



Der Apparat, dessen sich dieselben zu ihren Versuchen bedienten, ist in Fig. 7 abgebildet. Es wurde nur eine horizontal schwingende Scheibe benutzt, welcher durch drei Schrauben eine feste Scheibe von unten und durch andere Schrauben eine an diesen letzteren hängende feste Scheibe von oben beliebig genähert werden konnte. Der Hauptunterschied zwischen dieser

[1]) O. E. Meyer: Ueber die innere Reibung der Gase. Fünfte Abhandlung. Pogg. Ann. Bd. 148, S. 222 bis 228.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 155, S. 337 bis 365; S. 525 bis 550 und Bd. 156, S. 177 bis 211.

Einrichtung und der von den früheren Beobachtern gewählten Anordnungen bestand jedoch darin, dass die störenden dämpfenden Momente (in Maxwell's Formel 14 ist das davon herrührende Decrement mit k bezeichnet) gegen das dämpfende Moment der Gasreibung an der Scheibe so klein war, dass wegen der ersteren keine merkliche Correction anzubringen war. Auch Kundt und Warburg wählen eine bifilare Aufhängung an einem äusserst dünnen Silberdrahte (Durchmesser 0,06 mm), jedoch machten sie diese Drähte so lang (0,3 m) und brachten dieselben einander so nahe (Abstand 3 mm), dass die Störungen durch das Heben und Senken der Scheiben bei den Schwingungen ebenfalls unmerklich wurden. (Das grösste Auf- und Niedersteigen der Scheiben betrug 0,00006 mm.)

Bei w befindet sich (man sehe Fig. 7 a. v. S.) in einer Messingfassung ein planparalleles Glas, durch welches in dem an der Axe des Apparates befestigten Spiegel eine Scala beobachtet werden konnte. Die mit dem Hahn l versehene Glasröhre führte zu einer Quecksilberluftpumpe, dem Gasentwickelungsapparate, Manometer etc. Der ganze Apparat steht auf einem Teller pq, auf den eine Glocke $o'o''$ luftdicht aufgesetzt ist. Die ganze Aufhängungsvorrichtung steht ebenfalls mit unter einem oben geschlossenen Röhrenaufsatze o, welcher bei n in die Glasglocke $o'o''$ eingekittet ist.

Die Untersuchung wurde auf Luft, Wasserstoff und Kohlensäure ausgedehnt. Die Versuche lieferten für alle drei Gase eine glänzende Bestätigung des ersten Maxwell'schen Gesetzes, dass η von der Dichte und somit vom Drucke des Gases unabhängig sei, denn von 750 mm Quecksilberdruck bis zu 20 mm blieb das logarithmische Decrement bis auf weniger als 1 Procent des Werthes constant. Bei noch geringerem Drucke zeigte sich dagegen eine merkliche Abnahme des logarithmischen Decrementes, die sich jedoch, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, anderweit erklärt. Zur Bestimmung des absoluten Reibungscoefficienten sind aber nur die bei 750 mm und 380 mm Druck beobachteten Werthe angewendet worden.

Zur Berechnung diente die Maxwell'sche Formel, welche wir bereits als Gleichung 14) reproducirt haben.

Da der Reibungscoefficient η von der Grösse ε des logarithmischen Decrementes abhängt, so garantirt die Unveränderlichkeit von ε gleichzeitig die von η.

Wir reproduciren, um zu zeigen, dass η nahezu unabhängig vom Drucke ist, so lange der Druck nicht unter 20 mm sinkt, drei auf Luft, Kohlensäure und Wasserstoff bezügliche Beobachtungsreihen. Die Columne ε enthält für jedes Gas die auf 15° C. bezüglichen logarithmischen Decremente, welche unter der Annahme aus den beobachteten abgeleitet sind, dass, wie es aus Maxwell's Versuchen hervorzugehen scheint, η und

somit auch das logarithmische Decrement ε der ersten Potenz der absoluten Temperatur proportional sei[1]).

Der Abstand der beweglichen Scheiben von den beiden festen Scheiben betrug:

$$a = 0{,}1967 \text{ mm},$$

das Trägheitsmoment des schwingenden Apparates $M = 1960$ g cm, die Schwingungsdauer $\mathfrak{T} = 42{,}28$ Secunde.

Luft.

Druck mm	Temperatur ⁰C.	Logarithmisches Decrement beobachtet ε	Logarithmisches Decrement auf 15⁰ reduc. $\mathfrak{e}$
750	18,8	0,0587	0,0580
380	18,5	0,0593	0,0586
20,5	17,2	0,0586	0,0582
2,4	16,6	0,0570	0,0567
1,53	16,4	0,0558	0,0555
0,63	17,2	0,0530	0,0526

Wasserstoff.

750	18,9	0,0287	0,0283
380	19,8	0,0287	0,0283
20	22,1	0,0287	0,0281

Kohlensäure.

750	18,3	0,0474	0,0468
380	20,0	0,0477	0,0469
20,5	17,3	0,0470	0,0466
2,4	18,7	0,0466	0,0461
1,54	19,1	0,0459	0,0453
0,65	19,7	0,0441	0,0434

[1]) Der Fehler, welcher durch Anwendung dieses nicht richtigen Gesetzes sich in die reducirten Werthe einschleicht, ist hier ganz unerheblich, da die Temperaturdifferenzen sehr gering sind.

Auch hier erkennt man, dass die innere Reibung der Gase bei abnehmender Dichte allerdings, wenn auch erstaunlich langsam, abnimmt, und dass diese Abnahme bei allen Gasen nahezu in gleichem Maasse stattfindet.

Für jedes Gas sind drei Versuchsreihen angestellt worden und zwar für alle Gase bei der:

	1. Versuchsreihe	2. Versuchsreihe	3. Versuchsreihe
Scheibenabstand	a = 0,1104 cm	= 0,1967	= 0,2802
Trägheitsmoment	M = 1550	= 1960	= 1960
Schwingungsdauer	G = 40,25 Sec.	= 42,28	= 42,20
Radius der Scheiben	R = 8,0	= 7,95	= 7,95
Correction	α = 0,07622	= 0,1022	= 0,1422

Im Besonderen war für:

Luft.

	1. Versuchsreihe	2. Versuchsreihe	3. Versuchsreihe
Auf 15° reduc. Decrement	ε = 0,1318	= 0,05828	= 0,04248
Reibungscoefficient bei 15° C.	η = 0,000193	= 0,000186	= 0,000189

Mittel η = 0,000189.

Wasserstoff.

Auf 15° reduc. Decrem.	ε = 0,6517	= 0,028275	= 0,020545
Reibungscoefficient bei 15°	η = 0,0000953	= 0,0000900	= 0,0000916

Mittel η = 0,0000923.

Kohlensäure.

Auf 15° reduc. Decrement	ε = 0,1069	= 0,0469	= 0,0341
Reibungscoefficient bei 15°	η = 0,000156	= 0,000149	= 0,000152

Mittel η = 0,000152.

Wasserdampf.

Auf 15° reduc. Decrement	ε	= 0,03063
Reibungscoefficient bei 15°	η	= 0,0000975

Man erkennt, dass der Reibungscoefficient der Luft am grössten, der des Wasserstoffs nahezu nur halb so gross und der des Wasserdampfes wenig grösser, als der des reinen Wasserstoffes ist. Hieraus ergiebt sich die mittlere Weglänge bei 15⁰ und 760 mm Druck für[1]):

$$\begin{aligned}&\text{Luft} && \lambda = 0{,}0000084\ \text{cm},\\ &\text{Kohlensäure} && \lambda = 0{,}0000055\ \text{cm},\\ &\text{Wasserstoff} && \lambda = 0{,}0000156\ \text{cm},\\ &\text{Wasserdampf} && \lambda = 0{,}0000055\ \text{cm}.\end{aligned}$$

Auch einige Versuche, welche von Puluj angestellt worden sind, mögen an dieser Stelle mit Platz finden, wenngleich wir später bei Besprechung der Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur Veranlassung haben werden, ausführlicher auf diese Arbeiten zurückzukommen. Derselbe fand mit einem Apparate, welcher dem von Kundt und Warburg fast vollkommen glich, für:

$$\begin{aligned}&\text{Luft} && \eta = 0{,}0001916 \text{ bei } 20^0\,\text{C.},\\ &\text{Wasserstoff} && \eta = 0{,}00009285 \text{ bei } 15{,}9^0,\\ &\text{Kohlensäure} && \eta = 0{,}000153 \text{ bei } 19{,}9^0.\end{aligned}$$

6. Versuche von Kundt und Warburg mit verdünnten Gasen. Der Gleitungscoefficient ν.

Auch durch rein theoretische Betrachtungen kann man sich davon überzeugen, dass die Annahme, welche den meisten bisherigen Rechnungen zu Grunde lag, nach der ein Gleiten des Gases an den festen Wandungen nicht stattfinden soll, nicht richtig sein kann.

Wir denken zu diesem Zwecke[2]) das Gas auf der einen Seite durch eine ruhende ebene Wand begrenzt, deren dem Gase zugekehrte Fläche die XY-Ebene sein möge. Der Bewegungszustand im Gase soll als stationär vorausgesetzt werden und in jedem Punkte soll eine der X-Axe parallel gerichtete fortschreitende Bewegung vorhanden sein. In irgend einem Punkte, welcher um z von der XY-Ebene absteht, soll die Grösse der fortschreitenden Bewegung gleich:

$$u = A + B \,.\, z$$

sein. Betrachtet man ein Flächenelement σ der Wand, so hat die mittlere Translationsgeschwindigkeit der dieses Element treffenden Gasmolecüle einen endlichen positiven Werth, derselbe mag f sein. Wäre die Wand absolut glatt, so würde die der Wand parallele Componente der

[1]) Hierbei ist die Stefan'sche Formel:

$$\eta = \frac{\pi}{8} \cdot \delta \,.\, \bar{v} \,.\, \lambda$$

benutzt worden. Man sehe Anmerkung zu S. 86.

[2]) Wir folgen im Nachstehenden der Entwickelung, welche Kundt und Warburg in ihrer Abhandlung: Ueber die Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase, Pogg. Ann. Bd. 155, S. 345 ff., gegeben haben.

Geschwindigkeit der Molecüle durch den Anstoss an die Wand nicht geändert werden.

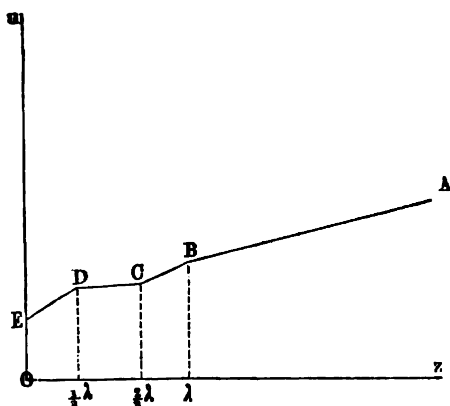
Die Thatsache, dass Reibung des Gases an der Wand stattfindet, beweist, dass die Molecüle der Wand einen Theil der der Wand parallelen Componente ihrer Bewegungsgrösse abgeben. Welche Vorstellung man sich auch von dem jedenfalls höchst complicirten Vorgange machen will, dem die Molecüle an der Wand unterworfen werden, so wird man doch immer zugeben müssen, dass die mittlere mit x parallele Translationsgeschwindigkeit der von der Wand abfliegenden Molecüle zwischen 0 und f liegt. Hieraus folgt aber, dass die mittlere Geschwindigkeit u_0 der der Wand anliegenden Gasmolecüle einen endlichen positiven Werth hat. Von diesem haben aber die auf die Wand zufliegenden Molecüle die mittlere Translationsgeschwindigkeit f, die von der Wand abfliegenden eine zwischen 0 und f liegende Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung; hieraus folgt, dass:

$$u_0 > 0$$

ist, d. h. es findet Gleitung an der Wand statt.

Um Aufschluss darüber zu erhalten, in welcher Weise der Gleitungscoefficient mit den übrigen Eigenschaften des Gases zusammenhängt; machen Kundt und Warburg eine sehr specielle Annahme und setzen an die Stelle des jedenfalls sehr complicirten Vorganges an der Wand einen einfacheren. Sie nehmen nämlich an, dass die Curve, welche die Geschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Wand darstellt, in der Nähe der Wand aus vier geradlinigen Stücken AB, BC, CD, DE besteht (man sehe Fig. 8), welche sich bei $z = \lambda$, $z = \frac{1}{3}\lambda$, $z = \frac{2}{3}\lambda$ schneiden, wenn λ die mittlere Weglänge bezeichnet. Die Gerade AB entspricht der Formel $u = A + B \,.\, z$. Die drei anderen wurden der Voraussetzung des stationären Zustandes gemäss dadurch bestimmt, dass durch $z = 0$, $z = \frac{1}{3}\lambda$, $z = \frac{2}{3}\lambda$ die nämliche Bewegungsgrösse hindurchgeht. Bezüglich der Details der hierher gehörigen Rechnung verweisen wir auf die Originalabhandlung [1]).

Fig. 8.



Bezeichnet u_0 die Geschwindigkeit der Gasschicht, welche der ruhen-

[1]) A. a. O. Pogg. Ann. Bd. 155, S. 354 bis 358.

den Wand anliegt, b', b'', b''' Richtungsconstanten der Geraden BC, CD, DE in Bezug auf die X-Axen, so ergiebt sich:

$$b' = 1{,}1640 \,.\, B;\quad b'' = 0{,}8679 \,.\, B;\quad b''' = 1{,}3750 \,.\, B;$$
$$u_0 = 0{,}57660 \,\lambda \,.\, B.$$

In der bisher immer angenommenen Theorie war die Geschwindigkeitscurve bis an die Wand hinan eine stetig fortlaufende Gerade. In der von Kundt und Warburg adoptirten Annahme weicht die Curve in der Nähe der Wand von der Geraden ab; doch sind die Abweichungen beschränkt auf die Entfernungen $< \lambda$ von derselben, wenn λ die mittlere Weglänge bezeichnet. Wenn die Geschwindigkeit von D aus nach der Wand nach dem Gesetze der Geraden AB, d. h. nach:

$$u = A + B \,.\, z$$

abnähme, so würde $u = 0$, d. h. gleich der Geschwindigkeit der festen Wand werden, in einem Abstande ν hinter derselben. Zur Bestimmung dieser Grösse ν, welche der Gleitungscoefficient genannt wird, erhält man die Gleichung:

$$b = \frac{1}{3} \cdot \frac{\lambda \,.\, (b' + b'' + b''') + u_0}{\lambda + \nu}.$$

Setzt man die angegebenen Werthe ein, so ergiebt sich:

$$\nu = 0{,}7122 \,.\, \lambda,$$

oder:

$$\nu = 0{,}7122 \,.\, \lambda_0 \cdot \frac{760}{p},$$

wenn λ_0 die mittlere Weglänge des Gases für 760 mm Druck und p den Druck des Gases in mm Quecksilber bezeichnet.

Setzt man für λ seinen Werth für Luft bei $p = 760$ mm ein, so ergiebt sich:

$$\nu = 0{,}000059 \text{ mm}.$$

Man findet also allgemein:

$$\nu = K \,.\, \lambda. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 16)$$

wo K ein Proportionalitätsfactor ist.

In dieser Gleichung liegen folgende Gesetze für den Gleitungscoefficienten, welche einer experimentellen Controle fähig sind:

1. Da λ der Dichte umgekehrt proportional ist, so ist der Gleitungscoefficient ν eines Gases der Dichte ebenfalls umgekehrt proportional.

2. Für verschiedene Gase von gleichem Drucke verhalten sich die Gleitungscoefficienten wie die mittleren Weglängen, da der Proportionalitätsfactor K, wie schon O. E. Meyer[1]) vermuthete und Kundt und Warburg bestätigt haben, für alle Gase nahe denselben Werth hat.

Betrachten wir nun wiederum den Fall, der bei den Versuchen vorliegt, dass die Gasmasse zwischen zwei ebenen, der XY-Ebene parallelen

[1]) O. E. Meyer: Ueber die innere Reibung der Gase, II. Abhandlung. Pogg. Ann. Bd. 127, S. 377.

Wänden eingeschlossen ist, von welchen die eine ruht, die andere mit der Geschwindigkeit u' parallel der X-Axe verschoben wird. Dann ist die Translationsgeschwindigkeit $u = A + Bz$ des Gases in einem Abstande z von der festen Wand gleich:

$$u = \frac{1}{2} \cdot u' + \frac{u'}{a + z \, . \, \nu} \cdot z \quad \ldots \ldots \ldots \quad 17)$$

wenn a die Dicke der zwischen den Wänden eingeschlossenen Gasschicht und ν den vorhin definirten Gleitungscoefficienten bezeichnet. Alsdann ist die auf die Flächeneinheit der bewegten Ebene ausgeübte Reibung $\mathfrak{R}$ merklich gleich:

$$\mathfrak{R} = \eta \cdot \frac{u'}{a + 2 \, . \, \nu} \text{[1]} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 18)$$

so lange

$$a > 14\,\lambda$$

ist. Wobei nach Gleichung 16:

$$\nu = K \, . \, \lambda.$$

Aus Maxwell's Theorie hatte sich nun aber früher zur Berechnung der Versuche die Formel ergeben (man sehe Gl. 10, S. 99, bei Kundt und Warburg ist $N = 2$, $\varkappa = 0$):

$$\eta = \frac{2\,M \, . \, a \, . \, \varepsilon}{\pi \, . \, (R + \alpha)^4 \, . \, (1 + \vartheta) \, . \, \mathfrak{T}}.$$

Genauer würde man hierin für a also nunmehr:

$$a + 2\,\nu$$

zu setzen haben.

Aendert man nun lediglich die Dichte des Gases, während alles Uebrige constant bleibt, so ändert sich allein ν. Nennt man nun ε_0 das logarithmische Decrement für eine sehr grosse Dichte des Gases, so ist:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{1 + \frac{2\,\nu_0}{a}}{1 + \frac{2\,\nu}{a}}.$$

Bei sehr grosser Dichte aber ist λ, die mittlere Weglänge, sehr klein und daher wird man, ohne wesentlichen Fehler, $\frac{2\,\nu_0}{a}$ vernachlässigen können und erhält:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{1 + \frac{2\,\nu}{a}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 19)$$

wobei $\nu = K \, . \, \lambda$.

Dies Resultat lässt sich auch in der Form darstellen:

---

[1]) Genaueres hierüber sehe man bei Kundt und Warburg a. a. O. Pogg. Ann. Bd. 155, S. 350.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{1 + \frac{\sigma}{p}} \qquad \text{20)}$$

worin:

$$\sigma = \frac{K \cdot \lambda_0 \cdot 760}{a}.$$

Hierin muss demnach σ vom Drucke unabhängig, für verschiedene Gase proportional der mittleren Weglänge und ausserdem umgekehrt proportional der Dicke a der reibenden Gasschicht sein. Dies bestätigte sich bei den Versuchen von Kundt und Warburg mit kleinen Drücken von 20 bis 0,60 mm Quecksilber vollständig. Für jede der auf S. 104 mitgetheilten Versuchsreihen wurde σ bestimmt und damit rückwärts die Grösse des logarithmischen Decrementes bestimmt.

Es ergab sich:

für Luft,

wenn: $a = 0{,}1104$, $\varepsilon_0 = 0{,}132$, $\sigma = 0{,}149$:

Druck p mm	ε beobachtet	ε berechnet
20	0,131	0,131
7,6	0,129	0,129
2,4	0,125	0,124
1,53	0,120	0,120

für Wasserstoff,

wenn: $a = 0{,}1104$, $\lambda_0 = 0{,}0653$, $\sigma = 0{,}0256$

Druck p mm	ε beobachtet	ε berechnet
20	0,0638	0,0645
8,8	0,0629	0,0635
2,4	0,0601	0,0590

für Kohlensäure,

wenn: $a = 0{,}1967$, $\varepsilon_0 = 0{,}0469$, $\sigma = 0{,}0505$

Druck p mm	ε beobachtet	ε berechnet
20,5	0,0467	0,0468
2,4	0,0461	0,0459
1,54	0,0453	0,0454
0,65	0,0435	0,0435

Es zeigt sich also, dass ν innerhalb der Versuchsgrenzen dem Drucke umgekehrt proportional ist.

Auch dass σ umgekehrt proportional dem Scheibenabstande a und für verschiedene Gase bei gleichem Drucke der mittleren Weglänge λ proportional ist, kann innerhalb der Versuchsgrenzen als bewiesen angesehen werden. Wenn man somit durch die Versuche die Theorie der Gleitung als bewiesen ansieht, so ist damit gleichzeitig dargethan, dass die Voraussetzung der Theorie richtig ist, nämlich, dass der Reibungscoefficient der Gase vom Drucke innerhalb der Drucke von 750 bis 1 mm unabhängig ist.

Dies aber ist eine glänzende Bestätigung der früher von uns entwickelten Theorie der inneren Reibung und somit der Moleculartheorie der Gase überhaupt.

Die von allen Experimentatoren beobachtete Abnahme des Reibungscoefficienten η mit abnehmendem Drucke kann zwischen 750 und 1 mm somit dadurch erklärt werden, dass man bisher immer den Gleitungscoefficienten in Formel 14) gleich Null annahm, während derselbe einen zwar kleinen aber merklichen Werth besitzt, der sich dem Drucke umgekehrt proportional ändert.

In den besten luftleeren Räumen, welche man überhaupt mit Quecksilberpumpen herzustellen im Stande war, behielt die innere Reibung noch immer den dritten Theil des Werthes, den sie bei Atmosphärendruck besessen hatte.

Es sind diese Versuche von Kundt und Warburg besonders deshalb höchst interessant, weil sie zeigen, dass fast verschwindende Spuren gasiger Materie im Stande sind, verhältnissmässig sehr grosse Mengen von Bewegungsgrösse in der Zeiteinheit zu transportiren. Schon diese Versuche allein würden genügen, um bei Erklärung der Vorgänge an den Radiometern oder Lichtmühlen dabei stehen zu bleiben, dass die lebendige Kraft durch die letzten Spuren von Gas, welche sich auch in dem besten Vacuum befinden, übertragen werden.

7. Die Ableitung der Reibungscoefficienten aus Transspirationsversuchen.

Von grosser Bedeutung für die Bestimmung des Reibungscoefficienten η sind ferner die Versuche über die Strömung der Gase durch Capillarröhren, die Transspirationsversuche. Derartige Versuche sind nicht nur mit Flüssigkeiten, sondern auch mit Gasen in grosser Zahl angestellt worden. Von den älteren hierhergehörigen Beobachtungsreihen sind besonders die von Graham[1]) mitgetheilten durch ihre Vollständigkeit und die Sorgfalt ihrer Ausführung ausgezeichnet.

Wenn man von der Annahme ausgeht, deren Richtigkeit bereits von

---

[1]) Graham, On the motion of gases. Phil. Trans. of the roy. soc. of London. Jahrgang 1846, S. 513 und Jahrgang 1849, S. 390.

uns erkannt worden ist, dass der Reibungscoefficient η in sehr weiten Grenzen vom Drucke und somit von der Dichte des Gases unabhängig ist, so lässt sich die Theorie der Strömung eines Gases durch eine Capillarröhre ohne Schwierigkeit durchführen.

Man findet auch für Gase dasselbe Gesetz, welches Poiseuille[1]) und Hagen[2]) schon früher für tropfbare Flüssigkeiten auf experimentellem Wege ermittelt haben, und welches erst später durch Stokes[3]) und andere für diesen Fall auch auf Rechnungswege abgeleitet worden ist.

Dieses Gesetz, welches man gewöhnlich das Poiseuille'sche nennt, giebt die Flüssigkeitsmenge an, welche während einer bestimmten Zeit durch die Röhre geflossen ist, als Function der Dimensionen der Röhre, der Stärke des treibenden Druckes und des inneren Reibungscoefficienten. Da man die ausgeflossene Menge, die Dimensionen der Röhre und den Druck leicht findet, so können solche Versuche demnach zur Bestimmung des Reibungscoefficienten η dienen. Für Gase, welche sich von den Flüssigkeiten durch die Veränderlichkeit ihrer Dichte mit dem Drucke unterscheiden, ist die Theorie zuerst von O. E. Meyer[4]) durchgeführt worden. Derselbe ging aus von den bekannten Differentialgleichungen der Bewegung, welche von Stokes[5]) und auch von Stefan[6]) für Flüssigkeiten unter Berücksichtigung der inneren Reibung aufgestellt worden sind.

O. E. Meyer findet für die Geschwindigkeit u der Strömung eines um r von der Axe der Röhre abstehenden Flüssigkeitstheilchens die Formel:

$$u = \frac{p_1^2 - p_2^2}{8 \, . \, \eta \, . \, p \, . \, l} \cdot [R^2 - r^2 + 2 \nu \, . \, R] \quad . \; . \; , \; . \quad 21)$$

Hierin bedeutet p_1 den Druck am Anfang, p_2 am Ende des Capillarrohres, l die Länge und R den Radius des Capillarrohres, p den Druck in dem Querschnitte, in welchem u gemessen wird, η den Coefficienten der inneren Reibung und ν den Gleitungscoefficienten:

$$\nu = \frac{\eta}{\varepsilon} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 22)$$

wenn ε den Coefficienten der äusseren Reibung an den Röhrenwandungen bezeichnet. Vorausgesetzt bei der Entwickelung ist: 1) dass η unabhängig von der Dichte ist, 2) dass l sehr gross ist im Verhältniss zum

---

1) Poiseuille, Recherches expér. sur le mouvement des liquides. Ann. d. chim. et de phys. 3. Serie. Bd. 7, S. 50 (1843).

2) Hagen, Sitzungsber. d. Berl. Akad., 1854, S. 17.

3) Stokes, Camb. Trans. Bd. 8 (1849), Theil 3 (1847), S. 304, §. 9; G. Wiedemann, Pogg. Ann. Bd. 99, S. 218. F. Neumann in H. Jacobson's Arch. f. Anat. und Phys. 1860, S. 80. 1861, S. 304, Bericht der Naturforscherversammlung in Königsberg 1860, S. 142; Hagenbach, Pogg. Ann. Bd. 409, S. 385; Helmholtz, Wiener Sitzungsber. Bd. 40, S. 107; Stefan, Wiener Sitzungsber. Bd. 46, II. Abthl., S. 495.

4) O. E. Meyer, Ueber die Reibung der Gase. II. Abhandl. Pogg. Ann. Bd. 127, S. 263 bis 271.

5) Stokes, Cambridge Phil. trans. Bd. 8.

6) Stefan, Wiener Sitzungsber. Bd. 46, Abthl. II, S. 8.

Röhrenradius R und 3) dass die treibende Druckdifferenz $p_1 - p_2$ sehr klein ist; 4) ist vorausgesetzt, dass auch der Gleitungscoefficient ν vom Drucke unabhängig sei, dieses aber ist, wie wir aus Kundt und Warburg's Versuchen wissen, nicht ganz zulässig.

Für die Verwendung der Formel zur Berechnung der Versuche ist es bequemer, die Ausflusszeit oder Transspirationszeit t und das Ausflussvolumen in Rechnung zu ziehen. Das während der Zeit t durch einen Querschnitt ausgeflossene Volumen V ist:

$$V = 2\pi \,.\, t \,.\int_0^R u \,.\, r \,.\, dr$$

und dies ergiebt, wenn man den Werth von u einsetzt und die einfache Integration ausführt:

$$V_1 = \pi \,.\, t \cdot \frac{p_1^2 - p_2^2}{2p} \cdot \frac{R^4}{8 \,.\, \eta l} \cdot \left(1 + 4\,\frac{\nu}{R}\right).$$

Beim Eintritt in das Rohr (bei $p = p_1$) gemessen beträgt das Volumen demnach:

$$V_1 = \pi \,.\, t \cdot \frac{p_1^2 - p_2^2}{2p_1} \cdot \frac{R^4}{8 \,.\, \eta l} \cdot \left(1 + 4\frac{\nu}{R}\right) \quad . \; . \; . \quad 23)$$

und nach dem Austritte (unter $p = p_2$) gemessen:

$$V_2 = \pi \,.\, t \cdot \frac{p_1^2 - p_2^2}{2p_2} \cdot \frac{R^4}{8 \,.\, \eta l} \cdot \left(1 + 4\,\frac{\nu}{R}\right) \quad . \; . \; . \quad 24)$$

Das bekannte Poiseuille'sche Gesetz erhält man unmittelbar, wenn man das Volumen unter dem mittleren Drucke:

$$p_0 = \frac{p_1 + p_2}{2}$$

misst und, was für tropfbare Flüssigkeiten, welche die Wand benetzen, zulässig ist,

$$\nu = 0$$

setzt. Es wird dann:

$$V_0 = \pi \,.\, t \,.\, (p_1 - p_2) \cdot \frac{R^4}{8 \,.\, \eta \,.\, l} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 25)$$

und das ist das Poiseuille'sche Gesetz.

Diese Formeln, welche eine constante Strömungsgeschwindigkeit voraussetzen, dürfen nur dann zur Berechnung der Beobachtungen benutzt werden, wenn Anfangs- und Enddruck während des ganzen Versuchs ungeändert bleiben.

Für gewöhnlich kann diese Formel immer nur für eine unendlich kleine Zeit dt gelten. Das während des Zeitelementes dt unter dem Drucke p_1 in die Capillare eintretende Gasvolumen dV_1 ist:

$$dV_1 = \frac{\pi \,.\, R^4}{8 \,.\, \eta \,.\, l}\left(1 + 4\,\frac{\nu}{R}\right) \cdot \frac{p_1^2 - p_2^2}{2p_1} \cdot dt,$$

oder wenn man dasselbe nach dem Ausflusse unter dem Ausströmungsdrucke p_2 misst:

$$d V_2 = \frac{\pi \cdot R^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \cdot \left(1 + \frac{4 v}{R}\right) \cdot \frac{p_1^2 - p_2^2}{2 p_2} \cdot dt.$$

Durch diesen Vorgang sinkt p_1 um dp_1, und p_2 nimmt um dp_2 zu. Der Betrag von dp_1 und dp_2 ergiebt sich aus dem Mariotte'schen Gesetze, wenn man die Volumina W_1 und W_2 der Gasbehälter und deren Temperatur als constant betrachtet. Es ist dann:

$$\left.\begin{aligned} W_1 \cdot dp_1 &= - p_1 \cdot d V_1 \\ W_2 \cdot dp_2 &= + p_2 \cdot d V_2 \end{aligned}\right\}$$

Setzt man für $d V_1$ und $d V_2$ die soeben berechneten Werthe ein und führt die Abkürzung:

$$\frac{\pi \cdot R^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \cdot \left(1 + \frac{4 v}{R}\right) = K \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 20)$$

ein, so ergiebt sich:

$$W_1 \cdot dp_1 = - \frac{1}{2} \cdot K \cdot (p_1^2 - p_2^2) \cdot dt,$$

$$W_2 \cdot dp_2 = + \frac{1}{2} \cdot K \cdot (p_1^2 - p_2^2) \cdot dt.$$

Durch Addition findet sich sofort:

$$W_1 \cdot dp_1 + W_2 \cdot dp_2 = 0$$

und durch hierauf folgende Integration:

$$C = W_1 \cdot p_1 + W_2 \cdot p_2$$

Ist zu Anfang des Versuches bei $t = 0$: $p_1 = P_1$ und $p_2 = P_2$, so bestimmt sich der Werth dieser Constanten C zu:

$$C = W_1 \cdot P_1 + W_2 \cdot P_2$$

Ferner findet sich:

$$K \cdot dt = - \frac{2 W_1 \cdot dp_1}{p_1^2 - p_2^2} = \frac{2 \cdot W_2 \cdot dp_2}{p_1^2 - p_2^2}.$$

Multiplicirt man diese Gleichung mit der zweitvorhergehenden, so erhält man:

$$C \cdot K \cdot dt = - 2 W_1 \cdot W_2 \cdot \frac{p_2 \cdot dp_1 - p_1 \cdot dp_2}{p_1^2 - p_2^2},$$

oder auch:

$$C \cdot K \cdot dt = W_1 \cdot W_2 \cdot d \, lognat \, \frac{p_1 + p_2}{p_1 - p_2}.$$

Durch Integration ergiebt sich hieraus:

$$C \cdot K \cdot t = W_1 \cdot W_2 \cdot \left\{ lognat \, \frac{p_1 + p_2}{p_1 - p_2} - lognat \, \frac{P_1 + P_2}{P_1 - P_2} \right\} \quad 2$$

und hiermit ist, zusammengenommen mit

$$C = W_1 \cdot p_1 + W_2 \cdot p_2 = W_1 \cdot P_1 + W_2 \cdot P_2 , \; . \; . \quad 2$$

p_1 und p_2 als Function von t durch die anfänglich gegebenen Grössen ausgedrückt.

Die Gl. 28) kann dazu dienen, zu jeder Zeit zu prüfen, ob der Apparat luftdicht geblieben ist. Die letzte Gleichung wird, wenn p_1 und p_2 an den Manometern abgelesen ist, dazu benutzt, um die Grösse K zu berechnen und, wenn Versuche mit mehreren Capillaren vorliegen, aus diesen die Reibungsconstanten η und ν zu finden.

Berechnet man aus den in gleichen Zeiten t aufeinander folgenden Manometerablesungen die Grösse K, so erkennt man aus der Constanz dieser Grösse die Gültigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes.

Die aufgestellten Formeln bedürfen eigentlich noch kleiner Correctionen. Die beiden Volumina W_1 und W_2 der Gasbehälter sind nämlich nicht ganz constant, sondern werden dadurch etwas veränderlich, dass das Quecksilber in den mit ihnen verbundenen Manometern schwankt. O. E. Meyer hat eine vollständigere Formel[1]) entwickelt, welche auch auf diesen Umstand Rücksicht nimmt, doch ist die Correction meist so klein, dass sie unbedenklich vernachlässigt werden kann. Von ebenso untergeordneter Bedeutung ist eine Verbesserung der Formel, welche dadurch nöthig wird, dass in einem Gefässe, aus dem Gas ausströmt, die Temperatur sinkt und dass im Einströmungsgefässe eine Erwärmung eintritt. Das strömende Gas ist weder mit einer für Wärme vollkommen undurchlässigen Hülle umgeben, noch besitzen andererseits Röhren und Gefässe eine so grosse Leitungsfähigkeit, dass sich die Temperatur gar nicht änderte. Eine vollständige analytische Behandlung der Wärmecorrection ist daher sehr schwierig, wenn nicht fast unmöglich; jedoch ist es von Bedeutung, dass O. E. Meyer durch Untersuchung der beiden Grenzfälle einer Strömung bei constanter Temperatur und einer Strömung ohne jede Wärmezufuhr von aussen gezeigt hat, dass die Transspirationsversuche etwas zu kleine Resultate liefern müssen. Dies ist um so wichtiger, als die Schwingungsbeobachtungen wahrscheinlich etwas zu grosse Werthe liefern. Die fast vollkommene Uebereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Werthe garantirt die Zuverlässigkeit der erhaltenen Grössen und zeigt, dass die den Methoden anhaftenden Fehler unbedenklich vernachlässigt werden können.

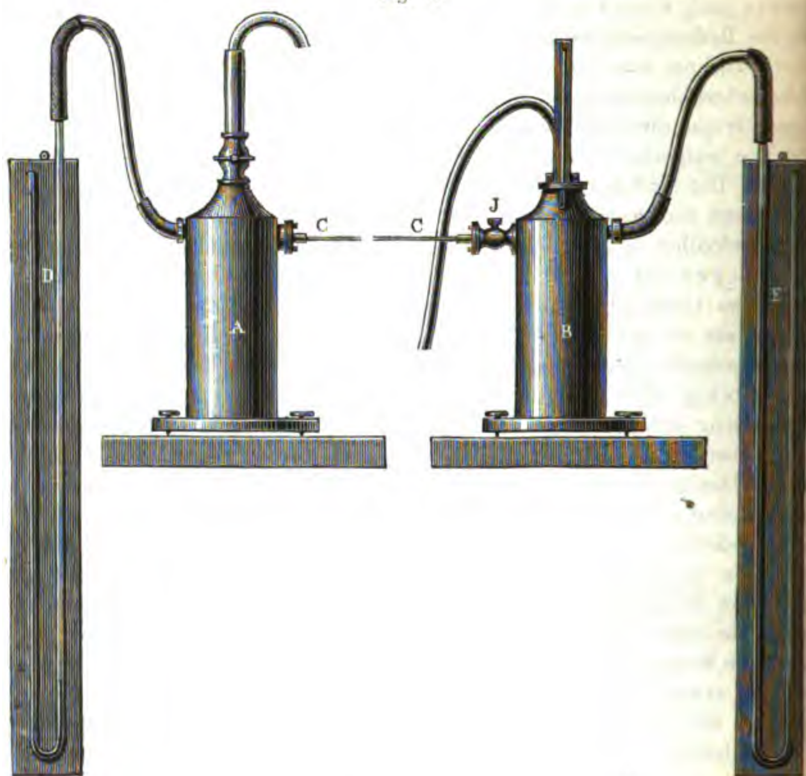
Der zu solchen Versuchen dienende Apparat ist in Fig 9 dargestellt und zwar ist dies die Einrichtung, deren sich O. E. Meyer bei seinen neuesten Versuchen bediente.

Zwei kupferne Ballons A und B sind durch eine luftdicht eingekittete Capillarröhre CC mit einander verbunden. Den Druck des Gases in A kann man am Manometer D, den in B am Manometer E ablesen. Am oberen Ende besitzt jedes der Gefässe A und B eine Röhre mit Hahnverschluss, durch welche das Innere des Ballons mit zwei Luftpumpen in Verbindung gesetzt werden kann. Die Ablesung beider Manometer geschieht meist alle Minuten gleichzeitig durch zwei Beobachter. Die Tem-

[1]) O. E. Meyer: Ueber die innere Reibung der Gase, 4. Abhandlung, §. 3. Pogg. Ann. Bd. 148, S. 10 bis 13.

peratur der transspirirten Luft wurde durch Thermometer bestimmt, welche in das Innere der Gefässe *A* und *B* hineinragten. Die Volumina

Fig. 9.



W_1 und W_2 der Gefässe *A* und *B* und ebenso die Dimensionen der Capillarröhren wurden auf das Sorgfältigste gemessen.

Der Vollständigkeit wegen wollen wir noch zwei vollständige Beobachtungen nebst deren Resultaten aus O. E. Meyer's Abhandlung mittheilen.

Das Volumen von *A* betrug[1]):

$$W_1 = 2421 - 0{,}4 \,.\, sd \text{ cbcm}$$

und das von *B*:

$$W_2 = 2481{,}5 - 0{,}302 \,.\, s - 0{,}00033\, s^2 \text{ cbcm},$$

wenn *s* der im geschlossenen Schenkel der zugehörigen Barometer abgelesene Quecksilberstand in Centimetern ist.

1) O. E. Meyer, Ueber die innere Reibung der Gase. Vierte Abhandlung. Pogg. Ann. Bd. 148, S. 20.

1. Versuch.

Querschnitt der Capillare $R^2\pi = 0{,}001114$ qcm, Länge $l = 155{,}3$ cm.

...ratur t	Druck in B p_1	Druck in A p_2	$\varepsilon = \frac{1}{t} \cdot \left\{ log \frac{p_1 + p_2}{p_1 - p_2} - log \frac{P_1 + P_2}{P_1 - P_2} \right\}$	$C = w_1 p_1 + w_2 p_2$
[illegible]	142,51 = P_1	7,84 = P_2		372000
[illegible]	132,20	18,30	0,0362	0600
[illegible]	123,45	26,78	359	0900
[illegible]	116,08	34,53	364	0100
[illegible]	109,73	41,41	371	0800
[illegible]	104,43	46,36	367	369600
[illegible]	99,83	51,06	369	8700
[illegible]	95,92	54,76	368	9300
[illegible]	96,67	58,18	371	9300
14,60	—	—	0,0368	370100

$$K' = 0{,}590.$$

K' unterscheidet sich von K dadurch, dass K' auf Briggs'sche und K auf natürliche Logarithmen bezogen ist, denn es ist K' nach der Formel 29) berechnet:

$$K' = \frac{W_1 \,.\, W_2 \,.\, \varepsilon}{C}$$

und demnach, weil C durch die Grösse p ausgedrückt ist:

$$K = \frac{2{,}3026}{\varrho \,.\, g} \cdot \frac{W_1 \,.\, W_2 \,.\, \varepsilon}{C},$$

wo ϱ die Dichte des Quecksilbers für mittlere Temperaturen, $\varrho = 13{,}55$ und g die Acceleration der Schwere am Beobachtungsorte $g = 981{,}2$ cm ist.

Nun ist aber (man sehe Gl. 26, S. 114):

$$K = \frac{\pi \,.\, R^4}{8 \,.\, \eta \,.\, l} \cdot \left\{1 + \frac{4\,v}{R}\right\}.$$

Demnach ergiebt sich für die Beobachtungstemperatur:

$$14{,}6 \qquad \eta' = \eta : \left(1 + 4\,\frac{v}{R}\right) = 0{,}000187.$$

Aus zwei anderen Beobachtungsreihen ergab sich für:

$R^2 \,.\, \pi = 0{,}000812$ qcm, $l = 156{,}2$ cm, $t = 14{,}5^0$ C., $\varepsilon = 0{,}0201$,
$C = 154{,}6$, $K' = 0{,}316$.

$$14{,}6 \quad \eta' = \eta : \left(1 + 4\,\frac{\nu}{R}\right) = 0{,}000185.$$

Die beiden Werthe stimmen, trotzdem dass R wesentlich verschiedene Werthe besitzt, so gut mit einander überein, dass man schon daraus erkennen kann, dass ν, der Gleitungscoefficient, einen fast verschwindenden Werth besitzen muss. Für Berechnung der Versuche haben daher alle Beobachter, welche sich der Transspirationsmethode bedienten, einfach $\nu = 0$ gesetzt und η' mit η verwechselt.

Es braucht wohl kaum hinzugefügt zu werden, dass solche Apparate, wie der oben beschriebene und in Fig. 9 abgebildete durch ihre Einfachheit besonders geeignet erscheinen, um 1) die Reibungscoefficienten verschiedener Gase und 2) die Reibungscoefficienten der Gase bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln.

Die besonderen Einrichtungen, welche sich für Versuche letzter Art nöthig machen, theilen wir nicht mit, sondern verweisen deshalb auf die Beschreibung, welche z. B. v. Obermayer[1]) von dem von ihm benutzten Apparate gegeben hat.

Auch bezüglich einer etwas abweichenden Methode, welche v. Lang[2]) und nach ihm Puluj[3]) bei Transspirationsversuchen angewendet haben, verweisen wir auf die Originalabhandlungen.

8. Ueber die Abhängigkeit der inneren Reibung der Gase von der Temperatur.

Bekanntlich fordert die Maxwell'sche Theorie der inneren Reibung der Gase, dass der Reibungscoefficient η vom Drucke unabhängig und der Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional sein müsse. (Man sehe Bd. 2, I, D, 2, S. 86, Gl. 8.)

Während das erste der Maxwell'schen Gesetze durch zahlreiche Versuche und ganz besonders durch die vortreffliche Arbeit von Kundt und Warburg durch Berücksichtigung der Gleitung in sehr weiten Grenzen für richtig erkannt worden ist, führten die Versuche über die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur zu ziemlich abweichenden Resultaten, welche der Theorie fast alle zu widersprechen scheinen.

Maxwell glaubte aus seinen Schwingungsversuchen das Resultat ableiten zu müssen, dass der Coefficient der inneren Reibung der

---

[1]) v. Obermayer: Ueber die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten der atmosphärischen Luft von der Temperatur in: Carl's Repertorium der Experimentalphysik. Bd. 12, S. 13 bis 38.

[2]) v. Lang, Sitzungsber. d. Wiener Akad. II. Abth., Bd. 66, Jahrg. 1871, Aprilheft.

[3]) Puluj, Ueber die Reibungsconstante der Luft als Function der Temperatur. Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 69, Jahrg. 1874, II. Abth. Februarheft und Bd. 70, 1874, Juliheft.

uft der absoluten Temperatur selbst proportional sei. Dieses Ergeb-iss wurde sogar die Veranlassung, dass Maxwell[1]) die Fundamente der esammten Gastheorie glaubte abändern zu müssen. Die Theorie zeigt ämlich, dass die Function, nach welcher der Reibungscoefficient von der emperatur abhängt, durch die Annahme bestimmt wird, welche man über e Vorgänge während des Zusammenstosses zweier Molecüle macht. Statt ner abstossenden Kraft, welche zwei sich begegnende Gasmolecüle, ähnlich ie zwei zusammenstossende elastische Kugeln nur bei unmittelbarer Berüh-ung oder wenigstens in unmessbar kleiner Entfernung auf einander aus-ben, nahm er neuerdings eine der fünften Potenz der Entfernung um-kehrt proportionale abstossende Kraft an. Da wir jedoch in Ueber-nstimmung mit Stefan[2]) und O. E. Meyer[3]) der Ansicht sind, dass iese Annahme sich mit den früher von uns (Bd. 1, Abth. III, B, 8 bis 10, 254 bis 270) besprochenen Versuchen von Joule und Thomson in Viderspruch befindet, so sehen wir von einer ausführlichen Besprechung eser Arbeit ab. Nach Joule's und Thomson's Messungen der Tem-raturänderungen, welche bei Druckänderungen der Gase eintreten, sind ir nämlich genöthigt, zwischen Gasmolecülen anziehende und icht abstossende Fernewirkungen anzunehmen[4]). Gegen die An-ahme einer abstossenden Fernewirkung zwischen den Gasmolecülen pricht auch noch der Umstand, dass ein Gas zu einer Flüssigkeit und sogar zu schneeartigen Massen sich verdichten lässt.

O. E. Meyer wiederholte deshalb die Versuche nach der Maxwell'schen Methode und fand für die Abhängigkeit der Luftreibung von der Temperatur, dass sich η weder mit der $\frac{1}{2}$ten noch mit der 1ten Potenz der absoluten Temperatur, sondern dass sich η mit einem zwischen beiden Werthen liegenden Exponenten der absoluten Temperatur ändere. Dieses Resultat wird durch zahlreiche Transspirationsversuche, die wir im Folgenden besprechen werden, vollkommen bestätigt. Den Grund der Ungenauigkeit der Maxwell'schen Versuche sucht O. E. Meyer, wie wir glauben, mit vollem Rechte in der ungenauen Bestimmung der Temperatur der reibenden Luftschicht; Streintz[5]) sucht sie in einer Zunahme der durch die elastische Nachwirkung des Aufhängungsdrahtes bewirkten Dämpfung mit der Temperatur. O. E. Meyer[6]) fand aus Transspirationsversuchen mit einem Capillarrohre von 79,75 cm Länge und 0,0161 cm Radius:

---

[1]) Maxwell, Phil. Mag. 4. Serie, Bd. 35, S. 211.

[2]) Stefan: Ueber die dynamische Theorie der Diffusion der Gase. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 65, Abth. 2.

[3]) O. E. Meyer: Ueber die innere Reibung der Gase, 5. Abhandl. Pogg. Ann. Bd. 148, S. 239.

[4]) Herr Prof. Boltzmann in Wien hatte die Güte dem Verf. brieflich mitzutheilen, dass er gefunden habe, die Joule-Thomson'schen Versuche widersprächen der Maxwell'schen Theorie nicht.

[5]) Streintz, Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 69, II. Abth. S. 337.

[6]) O. E. Meyer. Pogg. Ann. Bd. 148, S. 203 bis 228.

$$\eta = 0{,}000171 \,.\, (1 + 0{,}0024 \,.\, t) \text{ von } t = 20^0 \text{ bis } 99^0\,\text{C}.$$
$$\eta = 0{,}000170 \,.\, (1 + 0{,}0028 \,.\, t) \text{ von } t = 21^0 \text{ bis } 100^0\,\text{C}.$$

und nach einer anderen Methode mit einer Capillare von 86,5 cm Länge und 0,00691 Radius:

$$\eta = 0{,}000174 \,.\, (1 + 0{,}0030 \,.\, t).$$

Drei Versuchsreihen von Puluj[1]), welche ebenfalls nach der Transpirationsmethode angestellt waren, ergaben im Mittel:

$$\eta = 0{,}000180 \,.\, (1 + 0{,}0022 \,.\, t) \text{ zwischen } t = 1^0 \text{ und } 93^0.$$

v. Obermayer[2]) fand aus Strömungsversuchen mit drei Capillaren als Mittel aus acht Bestimmungen:

$$\eta = 0{,}000167 \,.\, (1 + 0{,}0027 \,.\, t) \text{ zwischen } t = -21{,}5^0 \text{ und } 92{,}5^0\,\text{C}.$$

Da alle diese Versuche eine recht befriedigende Uebereinstimmung noch immer vermissen liessen, nahm in neuester Zeit Puluj[3]) mit dem Kundt und Warburg'schen Apparate (Fig. 7) neue Versuche vor, welche mit grösster Sorgfalt und Umsicht durchgeführt sind.

Wie aus der Maxwell'schen Formel 14) (angewendet auf den Kundt und Warburg'schen Apparat, für den $\varkappa = 0$, $\psi = 0$, $N = 2$ ist)

$$\eta = \frac{2 \,.\, M \,.\, a \,.\, \varepsilon}{\mathfrak{T} \,.\, \pi \,.\, R^4 \,.\left(1 + \frac{4\,\alpha}{R}\right)}$$

sich ergiebt, ist die Reibungsconstante η des Gases dem logarithmischen Decremente ε der schwingenden Scheibe direct proportional und daher lässt sich in der Formel:

$$\eta = \eta_0 \,.\, (1 + b \,.\, t) \quad \dots\dots\dots \quad 30)$$

die Grösse b direct aus den Decrementen berechnen. Es ist nämlich:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \,.\, (1 + b \,.\, t) \quad \dots\dots\dots \quad 31)$$

Ueber die Resultate seiner Versuche giebt Puluj folgende Uebersicht:

---

1) Puluj: Ueber die Reibungsconstante der Luft als Function der Temperatur. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 69, II. Abth. und Bd. 70, II. Abth.

2) v. Obermayer: Ueber die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten der atmosphärischen Luft von der Temperatur. Carl's Repertorium Bd. 12, S. 13 bis 38.

3) Puluj, Ueber die Abhängigkeit der Reibung der Gase von der Temperatur. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 73, Abth. II, S. 589 bis 628.

Luft.				Kohlensäure.				Wasserstoff.			
Temperatur t	ε beobachtet	ε' berechnet	Differenz $\varepsilon - \varepsilon'$	Temperatur t	ε beobachtet	ε' berechnet	Differenz $\varepsilon - \varepsilon'$	Temperatur t	ε beobachtet	ε' berechnet	Differenz $\varepsilon - \varepsilon$
⁰ C.				⁰ C.				⁰ C.			
— 3,135	0,03843	0,03823	+ 20	+ 1,332	0,03126	0,03132	— 6	— 1,505	0,01898	0,01902	— 4
+ 0,680	3851	8862	— 11	3,773	3150	3158	— 8	— 0,378	1906	1907	— 1
0,933	3858	3864	— 6	5,955	3183	3181	+ 2	— 0,320	1917	1911	+ 6
8,686	3947	3944	+ 3	6,605	3193	3188	+ 5	5,614	1939	1936	+ 3
11,210	3962	3970	— 8	10,802	3239	3232	+ 7	6,348	1935	1939	— 4
14,589	4001	4004	— 3	14,410	3267	3270	— 3	13,070	1979	1972	+ 7
18,530	4036	4044	— 8	14,503	3274	3271	+ 3	15,730	1984	1985	— 1
19,750	4058	4055	+ 3	19,470	3328	3323	+ 5	17,602	1997	1994	+ 3
23,860	4092	4099	— 7	21.492	3343	3344	— 1	21,146	2010	2011	— 1
25,570	4134	4116	+ 18	21,740	3339	3347	— 8	21,913	2012	2015	— 3
				22,510	3366	3355	+ 11	24,983	2028	2030	— 2
				29,065	3416	3424	— 8	30,175	2058	2055	+ 3

Hieraus ergiebt sich:

für Luft . . . $\eta = \eta_0 \,.\, (1 + 0{,}00265 \,.\, t)$

für Kohlensäure $\eta = \eta_0 \,.\, (1 + 0{,}003378 \,.\, t)$

für Wasserstoff $\eta = \eta_0 \,.\, (1 + 0{,}002535 \,.\, t)$,

oder, wenn man η als Function der absoluten Temperatur darstellt:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{für Luft . . .} & \eta = \eta_0 \,.\, T^{0,72} \\ \text{für Kohlensäure} & \eta = \eta_0 \,.\, T^{0,92} \\ \text{für Wasserstoff} & \eta = \eta_0 \,.\, T^{0,69} \end{array}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 32)$$

Maxwell[1]) hatte früher angenommen, es sei:

$$\eta = \eta_0 \,.\, T^1,$$

O. E. Meyer[2]):

$$\eta = \eta_0 \,.\, T^{0,75}$$

und Puluj[3]) nach früheren Versuchen:

$$\eta = \eta_0 \,.\, T^{0,67}.$$

Innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen hat in allerneuester Zeit auch v. Obermayer[4]) die Coefficienten der inneren Reibung und ihre Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt, derselbe findet in trefflicher Uebereinstimmung mit den vorhin mitgetheilten Resultaten von O. E. Meyer und Puluj:

Substanz	Reibungscoefficient η	
Luft	$\eta = 0{,}0001678 \,.\, (1 + 0{,}003665\, t)^{0,76}$	33)
Wasserstoff	$0861 \,.\, (1 + 0{,}003665\, t)^{0,70}$	
Sauerstoff	$1878 \,.\, (1 + 0{,}003665\, t)^{0,80}$	
Kohlenoxyd	$1625 \,.\, (1 + 0{,}003665\, t)^{0,74}$	
Aethylen	$0922 \,.\, (1 + 0{,}003665\, t)^{0,96}$	
Stickstoff	$1559 \,.\, (1 + 0{,}003655\, t)^{0,74}$	
Stickoxydul	$1353 \,.\, (1 + 0{,}003719\, t)^{0,93}$	
Kohlensäure	$1383 \,.\, (1 + 0{,}003701\, t)^{0,94}$	
Aethylchlorid	$0889 \,.\, (1 + 0{,}003900\, t)^{0,98}$	

Der Reibungscoefficient der permanenten Gase ist nach diesen Versuchen nahezu der Potenz $^3/_4$, jener der coërcibeln Gase nahe der Potenz 1 der absoluten Temperatur proportional.

Für Temperaturen zwischen 150° C. und 300° C. ergab Luft dieselben Werthe des Exponenten, wie zwischen den niederen Temperaturen

---

1) Maxwell, Phil. Trans. of the roy. soc. of London. Bd. 156, S. 249 bis 268.

2) O. E. Meyer, Ueber die innere Reibung der Gase. 5. Abhandl. Pogg. Ann. Bd. 148, S. 226.

3) Puluj, Ueber die Reibungsconstante der Luft als Function der Temperatur. Sitzungsber. der Wiener Akad. 69, Abth. II, Februarheft und Bd. 70, Abth. II, Juliheft des Jahres 1874.

4) v. Obermayer, Ueber die Abhängigkeit des Coefficienten der inneren Reibung der Gase von der Temperatur. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 73, S. 433 bis 475.

— 21,5° C. und 53,5° C.; für Kohlensäure wurde eine langsame Abnahme des Exponenten mit der Temperatur aus den Versuchen gefolgert.

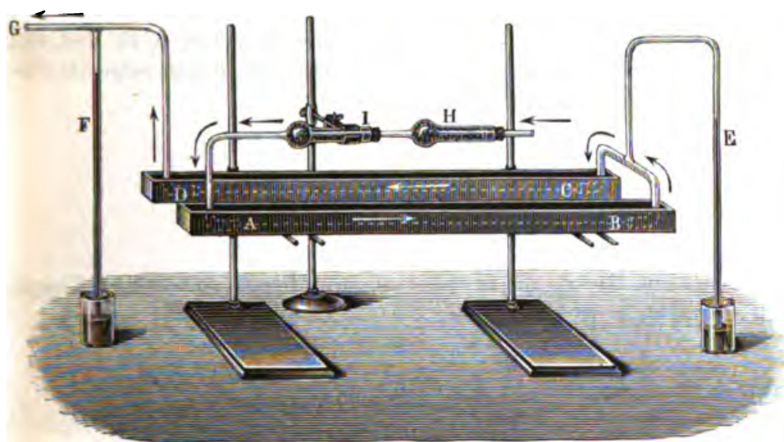
Jedenfalls erkennt man, dass die Abhängigkeit von der absoluten Temperatur für verschiedene Gase nicht durch denselben Werth des Exponenten dargestellt wird.

Die v. Obermayer'schen Zahlen für den Reibungscoefficienten sind fast durchgängig etwas kleiner, als die von den übrigen Beobachtern angegebenen; ein Grund für diese eigenthümliche Abweichung lässt sich aus der Originalabhandlung nicht erkennen [1]).

Für Bestimmung der Function, nach welcher der Coefficient der inneren Reibung von der Temperatur abhängt, hat in allerneuester Zeit S. W. Holman [2]) eine weitere Vereinfachung der Transspirationsmethode angegeben, welche, obgleich sehr einfach in der Anwendung, nicht ungeeignet erscheint, ziemlich genaue Resultate zu erzielen.

Zwei Capillarröhren *AB* und *CD* (man sehe die beistehende Fig. 10) liegen nebeneinander in zwei Zinktrögen. Diese Tröge sind dazu be-

Fig. 10.



stimmt Bäder aufzunehmen, durch welche die Capillarröhren auf constanter Temperatur erhalten werden. Die Röhre *G* communicirt mit dem Manometer *F* und führt zur Capillare *DC*. Die beiden Capillaren sind bei *C* und *B* durch ein weiteres T-förmiges Rohrstück mit einander und mit

1) Schon O. E. Meyer hat darauf hingewiesen, dass Transspirationsversuche überhaupt etwas zu kleine Werthe für die Reibungscoefficienten liefern müssen. Die durch Compression oder Ausdehnung des Gases entwickelte Wärme wird von den Wandungen des Capillarrohres nur unvollkommen abgeführt und daher ist die Temperatur des Gases nicht vollständig constant, während doch die Theorie dies voraussetzt. Man sehe Pogg. Ann. Bd. 148, S. 14.

2) S. W. Holman, A new method of studying the relation between the viscosity and temperature of gases. Philos. Mag. Serie 5, Bd. 3 (Februarheft 1877), S. 81 bis 86.

einem Manometer E verbunden. Die Capillare BA endlich communicirt durch die Chlorcalciumröhren J und H mit der atmosphärischen Luft.

Der Querschnitt der Zuleitungsröhren, welche zu den Enden von AB und CD führten, war klein genug, um voraussetzen zu können, dass die transspirirende Luft die Temperatur des Bades angenommen habe.

Das Rohr G mündete luftdicht in ein grösseres Gefäss, aus welchem durch eine Wasserluftpumpe fortwährend die Luft ausgepumpt wurde.

Nach einiger Zeit stellte sich ein stationärer Zustand her. Bei A tritt die Luft unter Atmosphärendruck ein, geht durch AB, zwischen beiden Capillaren fand ein mittlerer Druck statt, der durch E gemessen wurde, alsdann strömte die Luft durch CD und nach G. Bei G herrschte der niedrigste Druck, welcher durch die Thätigkeit der Wasserluftpumpe constant erhalten und durch das Manometer F gemessen wurde.

Ist der Apparat vollkommen dicht, so muss durch AB und CD die nämliche Luftmenge hindurchgehen. Nennen wir nun V_1 das in einer bestimmten Zeit t durch AB transspirirte Gasvolumen, bezeichnen ferner R_1, l_1 Radius und Länge dieser Capillare, η_1 den Reibungscoefficienten bei der in AB herrschenden Temperatur ϑ_1 und bezeichnet V_2, R_2, l_2, η_2, ϑ_2 die entsprechenden Grössen in der zweiten Capillare CD, und sind p_1, p_2, p_3 die Gasdrücke bei A, BEC und D, so kann man folgende Gleichungen aufstellen (man sehe S. 113, Gl. 23):

$$V_1 = \frac{\pi \cdot R_1^4 \cdot \vartheta_1}{8 \cdot \eta_1 \cdot l_1} \cdot \frac{p_1^2 - p_2^2}{2p} \cdot t$$

$$V_2 = \frac{\pi \cdot R_2^4 \cdot \vartheta_2}{8 \cdot \eta_2 \cdot l_2} \cdot \frac{p_2^2 - p_3^2}{2p} \cdot t.$$

Sind beide Bäder, die in den Capillaren liegen, auf gleiche Temperatur gebracht, so ist:

$$V_1 = V_2,\ \vartheta_1 = \vartheta_2 \text{ und } \eta_1 = \eta_2,$$

und man erhält bei Division der Gleichungen:

$$\frac{R_1^4 \cdot l_2}{R_2^4 \cdot l_1} = \frac{p_2^2 - p_3^2}{p_1^2 - p_2^2}.$$

Im Allgemeinen ist aber:

$$\frac{V_1}{1 + \alpha \cdot \vartheta_1} = \frac{V_2}{1 + \alpha \cdot \vartheta_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 34)$$

wenn ϑ_1 und ϑ_2 die Transspirationstemperaturen in AB und in CD sind und folglich ist:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{R_1^4 \cdot l_2}{R_2^4 \cdot l_1} \cdot \frac{p_1^2 - p_2^2}{p_2^2 - p_3^2} \cdot \frac{1 + \alpha \cdot \vartheta_2}{1 + \alpha \cdot \vartheta_1} \quad \ldots\ldots \quad 35)$$

Man bestimmt die Grösse $\frac{R_1^4 \cdot l_2}{R_2^4 \cdot l_1}$ zunächst durch Ablesung der drei Barometerstände p_1, p_2, p_3 bei gleicher Temperatur in allen beiden Capillaren und kann hierauf lediglich durch Ablesung dreier Quecksilber-

säulen das Verhältniss der Reibungscoefficienten $\eta_1 : \eta_2$ für irgend zwei beliebige Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 erhalten. Nimmt man Rücksicht auf die Aenderungen der Länge und des Querschnittes der Capillare durch die Temperatur und bezeichnet den linearen Ausdehnungscoefficienten des Glases mit A ($A = 0{,}0000075$), so geht die Formel in die etwas complicirtere über:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{R_1^4 \,.\, (1 + A \,.\, \vartheta_1)^3 \,.\, l_2 \,.\, (p_1^2 - p_2^2) \,.\, (1 + \alpha \,.\, \vartheta_2)}{R_2^4 \,.\, (1 + A \,.\, \vartheta_2)^3 \,.\, l_1 \,.\, (p_2^2 - p_3^2) \,.\, (1 + \alpha \,.\, \vartheta_1)}.$$

Bei den Versuchen war:

$l_1 = 1272{,}3$ mm, $R_1 = 0{,}1098$ mm; $l_2 = 1274{,}1$ mm, $R_2 = 0{,}1115$ mm.

Wir theilen eine Beobachtungsreihe mit Luft sammt ihren Resultaten mit:

Transspirations-richtung	p_1	p_2	p_3	ϑ_1	ϑ_2	$\frac{R_1^4 \,.\, l_2}{R_2^4 \,.\, l_1}$	$\frac{\eta_1}{\eta_2}$	x
	mm	mm	mm					
1 — 2	759,9	525,2	16,3	17,0	17,0	0,912	—	—
1 — 2	759,9	549,3	17,1	17,0	47,5	0,912	1,083	0,799
1 — 2	759,8	525,6	18,0	15,1	15,1	0,916	—	—
1 — 2	759,8	534,4	18,9	15,1	15,1	0,921	—	—
1 — 2	765,7	550,9	18,6	17,8	17,8	0,934	—	—
2 — 1	765,7	490,7	17,7	17,5	99,0	—	1,212	0,776
2 — 1	765,7	491,2	17,6	17,5	99,5	—	1,206	0,755
2 — 1	765,7	490,0	17,3	17,5	99,8	—	1,215	0,780
2 — 1	755,2	467,8	20,4	0,0	100,0	—	1,272	0,771
2 — 1	755,2	468,4	19,4	0,0	100,0	—	1,267	0,757
2 — 1	755,2	467,9	19,6	0,0	100,0	—	1,271	0,768
2 — 1	755,2	467,7	19,3	0,0	100,0	—	1,273	0,773
2 — 1	755,2	544,2	20,7	0,0	0,0	0,927	—	—
1 — 2	756,7	525,3	23,4	0,0	0,0	0,928	—	—
1 — 2	756,7	594,8	21,5	0,0	100,0	—	1,277	0,782
1 — 2	761,4	529,1	16,1	100,0	100,0	0,933	—	—
1 — 2	762,0	530,2	16,7	100,0	100,0	0,937	—	—
1 — 2	763,1	452,2	18,5	100,0	0,0	—	1,259	0,738

Abstrahirt man vom zweiten und vom letzten Versuche, so zeigt sich eine recht gute Uebereinstimmung. Hierin ist x der Exponent, den nachstehende Formel definirt:

$$\eta = \eta_0 \,.\, T^x.$$

Es ergiebt sich im Mittel:

$$x = 0{,}77,$$

und dies stimmt mit den Werthen von Puluj und v. Obermayer trefflich überein.

Den Quotienten aus dem Reibungscoefficienten eines Gases und dem Reibungscoefficienten des Sauerstoffs nennt man nach Graham den Transspirationscoefficienten der Substanz. Wir geben im Nachstehenden diese Transspirationscoefficienten, wie sich dieselben aus den v. Obermayer'schen Zahlen und aus den von O. E. Meyer[1]) berechneten Versuchen Graham's ergeben haben.

Tabelle der Transspirationscoefficienten.

	Graham für mittlere Temp.	v. Obermayer bei 0°
Sauerstoff	1,000	1,000
Luft	0,899	0,896
Stickoxyd	0,878	—
Stickstoff	0,873	0,885
Kohlenoxyd	0,870	0,868
Kohlensäure	0,755	0,738
Stickoxydul	0,752	0,723
Chlorwasserstoff	0,736	—
Chlor	0,687	—
Schweflige Säure	0,654	—
Schwefelwasserstoff	0,616	—
Sumpfgas	0,555	—
Methylchlorid	0,547	—
Aethylen	0,516	0,492
Ammoniak	0,511	—
Cyan	0,506	—
Aethylchlorid	0,499	0,475
Methyläther	0,483	—
Wasserstoff	0,439	0,459

Setzt man den Reibungscoefficienten für Luft = 1, so fanden einige andere Beobachter folgende Werthe:

[1]) O. E. Meyer, Ueber die innere Reibung der Gase. Sechste Abhandl. Pogg. Ann. Bd. 148 S. 549.

Tabelle einiger Reibungscoefficienten und Quotienten der Reibungscoefficienten.

	Reibungscoefficient der Luft η bei 0^0		Quotienten der Reibungscoefficienten			
	nach Maxwell's Methode	durch Transspirationsversuche	Luft	O	H	CO_2
Graham	—	—	1	1,113	0,486	0,807
Maxwell	0,000188	—	1	—	0,516	0,859
O. E. Meyer . . .	0,000184	0,000172	1	1,095	0,601	0,851
v. Lang	—	—	1	—	—	0,830
v. Obermayer . .	—	0,0001675 ?	1	1,116	0,513	0,824
Kundt und Warburg	0,000182	—	1	—	0,488	0,806
Puluj	0,000182	0,000180	1	—	0,489	0,798
Wahrscheinl. Werthe:	0,000182		1	1,108	0,516	0,825

9. Theoretische Consequenzen.

Uebereinstimmend wird, wie wir gesehen haben, durch die Versuche constatirt, dass der Exponent, mit dem die absolute Temperatur potenzirt werden muss, um die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur darzustellen, grösser als der Werth $\frac{1}{2}$ ist, der durch die Gastheorie (man sehe S. 86) gefordert wird.

Schon früher haben wir angedeutet, dass wir mit dem Maxwell'schen Erklärungsversuche nicht einverstanden sind, welcher, um eine Abhängigkeit von der ersten Potenz der absoluten Temperatur theoretisch zu begründen, annahm, es bestehe eine abstossende Wirkung zwischen den Gasmolecülen, welche der fünften Potenz der Entfernung proportional sei.

Wollte man den Exponenten 0,75 erklären, den Meyer und v. Obermayer aus ihren Versuchen gefunden haben, so müsste man eine abstossende Kraft annehmen, welche nach der neunten Potenz der Entfernung abnähme, und man würde sich genöthigt sehen, für verschiedene Gase verschiedene Abstossungsgesetze zwischen den Molecülen anzunehmen, was wohl Niemand für statthaft halten wird.

Das auf experimentellem Wege constatirte Gesetz, dass der Coefficient der inneren Reibung unabhängig vom Drucke ist, bleibt übrigens bestehen, von welcher Annahme über das Wirkungsgesetz der zwischen den Molecülen thätigen Kräfte man auch ausgehen mag.

Stefan[1]) und späterhin O. E. Meyer[2]) haben übrigens gezeigt, dass man, ohne den Boden unserer jetzt üblichen Vorstellungen von der molecularen Constitution der Gase zu verlassen, im Stande ist, den Zusammenhang zwischen Reibungscoefficienten und Temperatur zu erklären.

Wir gelangten dadurch zu dem Schlusse, dass der Reibungscoefficient eines Gases der $\frac{1}{2}$ ten Potenz der absoluten Temperatur proportional sei, dass wir von folgenden drei Formeln ausgingen:

$$p = \frac{\pi}{8} \cdot \delta \, . \, \overline{v}^2 \qquad \text{36)}$$

(Man sehe Gl. 48, S. 78, und Anmerkung S. 85):

$$\eta = \frac{\pi}{8} \cdot \delta \, . \, \overline{v} \, . \, \lambda \qquad \text{37)}$$

und endlich Formel 45, S. 77:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\delta^3}{\pi \, . \, \varrho^2} \qquad \text{38)}$$

Wenn man aus diesen Formeln schliesst, dass der Reibungscoefficient η der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional sei, so liegt dem stillschweigend die Annahme zu Grunde, dass sich η nur insofern mit der Temperatur ändere, als die mittlere Geschwindigkeit $\overline{v}$ der Molecüle sich mit derselben ändert. Dagegen aber haben wir immer bisher angenommen, dass die mittlere Weglänge λ und der Radius der Wirkungssphäre eines Molecüles ϱ von der Temperatur unabhängig seien.

Um nun aber zu erklären, dass η rascher mit der Temperatur zunimmt als die mittlere Geschwindigkeit $\overline{v}$, muss man gemäss der Formel 37):

$$\eta = \frac{\pi}{8} \cdot \delta \, . \, \overline{v} \, . \, \lambda$$

annehmen, dass λ mit wachsender Temperatur zunimmt und dies führt durch die Formel 38):

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\delta^3}{\pi \, . \, \varrho^2}$$

zu der Folgerung, dass ϱ mit wachsender Temperatur abnimmt.

Der Radius ϱ der Wirkungssphäre eines Molecüles ist der kleinste

---

1) Stefan: Ueber die dynamische Theorie der Diffusion der Gase. Sitzungsber. der Wiener Akad., Bd. 65, Abth. II, Aprilheft 1872.

2) O. E. Meyer: Ueber die innere Reibung der Gase. Fünfte Abhandl. Pogg. Ann. Bd. 148, S. 202 bis 336.

Abstand der Mittelpunkte zweier Molecüle bei einem Zusammenstosse, also nahezu gleich dem Durchmesser der Molecüle.

O. E. Meyer[1]) hat nun einen Versuch gemacht, diese Abnahme von ϱ mit wachsender Temperatur auf einfache Weise zu erklären, der uns seiner Einfachheit wegen sehr annehmbar erscheint.

Die Molecüle der Gase bestehen jedenfalls, wie wir schon früher zu wiederholten Malen anführten, aus einzelnen Atomen. Diese Atome bewegen sich höchst wahrscheinlich im Molecüle ähnlich wie die Glieder eines Planetensystems um einander. Das Molecül als Ganzes besitzt die unregelmässig hin- und hergehenden geradlinigen Bewegungen, von denen wir in den vorhergehenden Abschnitten so ausführlich gehandelt haben. Steigert sich nun durch Wärmezufuhr von aussen die Geschwindigkeit dieser fortschreitenden Bewegungen, so nimmt die lebendige Kraft der intramolecularen und der rotatorischen Bewegungen des ganzen Molecüles um eine seiner Axen nach den Schlussfolgerungen von Clausius[2]), welche wir auf S. 36, Z. 19 v. o. reproducirt haben, in dem nämlichen Verhältnisse zu, in dem die der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle wächst. Bei einer Zunahme der Geschwindigkeit der rotatorischen und intramolecularen Bewegungen muss aber in Folge der vermehrten Centrifugalkraft und der Vergrösserung der Bahnen der Atome der Durchmesser der Molecüle wachsen. Wir gelangen also zu dem Schlusse, dass mit zunehmender Temperatur der Durchmesser der Molecüle zunehmen und somit die Dichtigkeit des Molecüles abnehmen muss.

Ist aber der Zusammenhang der Bestandtheile des Molecüles gelockert, so ist auch verständlich, dass zwei Molecüle bei einem heftigen Anstosse tiefer in einander eindringen können, als vorhin, wo der Anstoss weniger heftig und jedes Molecül dichter war. Die Entfernung der Mittelpunkte zweier zusammenstossender Molecüle, der Radius der Wirkungssphäre ϱ, wird demnach bei höherer Temperatur geringer sein, als bei niedrigeren Wärmegraden. Wir gelangen also ohne Zuhülfenahme neuer Hypothesen zu dem Schlusse, dass die Radien der Wirkungssphären der Gasmolecüle mit wachsender Temperatur abnehmen müssen.

Diese Erklärungsweise erscheint noch mehr naturgemäss, als die Annahme von Stefan[3]). Letztere stützt sich zwar sonst in der Hauptsache auf ganz die nämlichen Betrachtungen, wie die O. E. Meyer's; aber sie setzt ein grösseres oder geringeres gegenseitiges Durchdringen der Aetherhüllen voraus, von der seiner Ansicht nach die Molecüle umgeben sind.

Jedenfalls ist man durch die nicht vollständige Uebereinstimmung der Erfahrung mit den Folgerungen der einfachsten Theorie noch nicht

[1]) O. E. Meyer: Ueber die innere Reibung der Gase. Fünfte Abhandl. Pogg. Ann. Bd. 148, S. 228.

[2]) Clausius, Abhandlungen, Bd. 2, S. 232.

[3]) Stefan: Ueber die dynamische Theorie der Diffusion der Gase (1872). Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 65, Abth. II, Aprilheft. O. E. Meyer publicirte seine Abhandlung erst im Jahre 1873.

genöthigt, der gesammten kinetischen Gastheorie ein ganz anderes Fundament zu geben, wie dies Maxwell gethan hat.

E. Die kinetische Theorie der Diffusion der Gase.

1. Ableitung der Grundformeln.

Werden zwei mit verschiedenen Gasen gefüllte Gefässe durch eine Röhre mit einander in Verbindung gesetzt, so vermischen sich allmählich beide Gasarten zu einem gleichförmigen Gemenge. Durch die Röhre gehen also gleichzeitig zwei entgegengesetzt gerichtete Strömungen beider Gase, und diese Erscheinung führt den Namen Diffusion. Auch die Erscheinungen der Diffusion lassen sich, wie schon früher erwähnt wurde, aus den Grundlagen der kinetischen Gastheorie vollständig erklären.

Bekanntlich werden die Gleichungen des Gleichgewichtes für die einzelnen Bestandtheile eines Gasgemisches durch das Dalton'sche Princip geliefert, welches aussagt: dass in einem Gemenge sich jeder Bestandtheil so ins Gleichgewicht stellt, als wäre er allein in dem vom Gemenge erfüllten Raume vorhanden. Durch vielseitige Erfahrungen ist jedoch erwiesen, dass sich ein einzelnes Gas in einem Gemenge nicht so bewegt, als wären die übrigen Bestandtheile des Gemenges nicht vorhanden. Man kann demnach nicht auf dem gewöhnlichen Wege mit Hülfe des D'Alembert'schen Principes die Gleichungen der Bewegungen aus denen des Gleichgewichtes ableiten.

J. Stefan hat nun in einer ersten Abhandlung[1]) über diesen Gegenstand gezeigt, dass man zu Gleichungen gelangen kann, welche mit der Erfahrung vollkommen im Einklange stehen, wenn man zu dem Dalton'schen Principe noch folgende Ergänzung hinzufügt: In einem Gasgemenge erfährt jedes einzelne Theilchen eines Gases, wenn es sich bewegt, von jedem anderen Gase einen Widerstand, welcher der Dichte dieses Gases und der relativen Geschwindigkeit beider Gase proportional ist.

Auf alle in der Einheit des Volumens befindlichen Theilchen kommt also ein dem Producte der Dichte beider Gase und ihrer relativen Geschwindigkeit proportionaler Widerstand in Rechnung. Dieser Widerstand wurde in der genannten Abhandlung[2]) durch den Ausdruck:

$$W = A_{12} \,.\, \mathfrak{d}_1 \,.\, \mathfrak{d}_2 \,.\, (u_1 - u_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

dargestellt, worin $\mathfrak{d}$ und u die Dichten und Geschwindigkeiten der Gase 1 und 2 vorstellen und A_{12} eine von der Natur beider Gase und von der Temperatur abhängige Constante ist. Bei der Aufstellung dieser Glei-

[1]) J. Stefan: Ueber das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasgemengen. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 63, Abth. II, Januarheft.
[2]) A. a. O., S. 12 des Separatabdruckes.

chung ist selbstverständlich vorausgesetzt, dass die Bewegungsrichtungen beider Gase in dieselbe Linie fallen, so dass dann $u_1 - u_2$ ihre relative Geschwindigkeit bedeutet.

Die Gleichungen, welche man mit Hülfe dieser Annahme über den Widerstand der Bewegung zweier Gase durcheinander gewinnt, sind die nämlichen, auf welche Maxwell auf Grund seiner zweiten Gastheorie[1]) gelangt, in welcher er annimmt, dass die einzelnen Gasmolecüle in fortschreitender Bewegung begriffen sind und mit abstossenden Kräften auf einander wirken, die der fünften Potenz des Abstandes umgekehrt proportional sind.

Auch aus seiner ersten Gastheorie, die wir nach ihren Begründern die von Clausius und Maxwell genannt haben, hat Maxwell Formeln für die Diffusion[2]) entwickelt, doch hat er dieselben späterhin selbst mit Recht für falsch erklärt.

Handelt es sich um die entgegengesetzte Bewegung zweier Gase in einer durchaus gleich weiten cylindrischen Röhre, so werden die Partialdrücke p_1 und p_2 der beiden Gase als Functionen der Zeit und der Abscisse des Querschnittes, für den sie gelten, durch folgende Gleichungen bestimmt[3]):

$$\left.\begin{aligned} \frac{dp_1}{dt} &= k \cdot \frac{d^2 p_1}{dx^2} \\ \frac{dp_2}{dt} &= k \cdot \frac{d^2 p_2}{dx^2} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

p_1 misst in dem betrachteten Querschnitte gewissermaassen die Concentration des ersten Gases in dem Gemenge, und die Gleichungen sagen daher nichts Anderes aus, als dass die durch die Einheit des Querschnittes geführte Gasmenge der Concentrationsdifferenz proportional sei.

Die Grösse k, welche hierin vorkommt, ist der Diffusionscoefficient der Gascombination genannt worden. Dieser Diffusionscoefficient k hängt mit dem vorhin erwähnten Widerstandscoefficienten W durch folgende Gleichung zusammmen:

$$k = \frac{1}{A_{12}} \cdot \frac{p_0^2}{d_1 \cdot d_2} \cdot \frac{T^2}{T_0^2} \cdot \frac{1}{p} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

worin p_0 den Normaldruck bezeichnet, unter welchem die beiden Gase bei der absoluten Temperatur T_0 die Dichten d_1 und d_2 haben und p und T Druck und Temperatur des Gasgemenges während des Versuches bedeuten.

Die Diffusionsconstante k besitzt nämlich folgende physikalische Bedeutung: Denkt man sich ein prismatisches Gefäss, dessen Querschnitt ein Quadratcentimeter, dessen Länge ein Centimeter ist, an dessen vorderer Seite der Druck des einen Gases constant gleich p_0, auf der ande-

---

1) Maxwell, Phil. Mag. Serie 4, Bd. 34, S. 129.
2) Phil. Mag. Serie 4, Bd. 20, S. 21.
3) Bezüglich der Ableitung dieser Gleichungen verweisen wir auf Stefan's Abhandlung. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 63, II. Abth., S. 17 u. ff.

ren Seite constant gleich Null gehalten wird, so ist k das in einer Secun[illegible] durch dieses Gefäss gehende Volumen des einen Gases. Ein gleiches Vo[illegible] lumen geht vom zweiten Gase in der entgegengesetzten Richtung u[illegible] für dieses zweite Gas ist der Druck constant gleich Null am Anfang u[illegible] gleich p_0 am Ende des Rohres.

Die Grösse A_{12}, der Widerstand, den ein Gas bei der Beweg[illegible] durch ein anderes erfährt, wenn die Dichte beider Gase und die Geschwi[illegible] digkeitsdifferenz gleich 1 ist, kann nichts anderes sein, als die Bewegung[illegible] grösse, welche von den Molecülen des einen Gases auf die des ander[illegible] in der Zeiteinheit übertragen wird.

Diese Bewegungsgrösse aber kann aus der kinetischen Gastheori[illegible] hergeleitet werden.

Der Widerstand, den ein Molecül bei seiner Bewegung durch e[illegible] zweites Gas erfährt, ist abhängig von den Radien der Wirkungssphär[illegible] d. h. von den Durchmessern der Molecüle der beiden Gase. Da von di[illegible] ser Grösse aber auch die Reibungsconstante abhängt (man sehe Gl. [illegible] S. 86), so enthält der Ausdruck für den Widerstand demnach keine ne[illegible] der Gascombination eigenthümliche constante Grössen, sondern nur solch[illegible] welche uns schon aus den Versuchen über die innere Reibung in de[illegible] beiden einfachen Gasen bekannt sind. Man kann somit aus den Re[illegible] bungscoefficienten zweier einfachen Gase ihre Diffusionscoefficienten b[illegible] rechnen. Die Grösse W und somit auch A_{12} lässt sich nämlich aus d[illegible] kinetischen Gastheorie berechnen, und Stefan hat dies zuerst aus[illegible] führt. Bezeichnet man, wie wir dies schon früher wiederholt geth[illegible] haben (man sehe Bd. 2, I, C, 9, S. 65), die zur X-Axe, d. h. der A[illegible] des Diffusionsrohres parallele Geschwindigkeitscomponente eines G[illegible] molecüls der ersten Gasart mit x_1, so sind, gleichviel, ob das Gas ruht od[illegible] sich bewegt, alle Werthe zwischen $+\infty$ und $-\infty$ für x_1 möglich. D[illegible] Wahrscheinlichkeit jedoch, dass ein Molecül diese Geschwindigkeit x_1 hab[illegible] ist in beiden Fällen verschieden. Setzt sich nämlich die Geschwindigkeit[illegible] componente x_1 aus einer der X-Axe parallelen Componente ξ_1 der Molecul[illegible] bewegung und der der X-Axe parallelen Translationsgeschwindigkeit zusa[illegible] men, welche allen in demselben Querschnitt enthaltenen Molecülen geme[illegible] sam ist, so haben im bewegten Gase ebensoviele Molecüle die Geschwi[illegible] digkeit x_1, als im ruhenden die Geschwindigkeit ξ_1 besitzen. Die Anza[illegible] Molecüle des bewegten Gases, deren der X-Axe parallele Geschwindi[illegible] keitscomponenten zwischen x_1 und $x_1 + dx_1$ liegen, ist demnach (ma[illegible] sehe Bd. 2, I, C, 9, S. 68, Gl. 34)

$$\frac{N_1}{\alpha_1 \, . \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{\xi_1^2}{\alpha_1^2}} \, . \, d\xi_1 = \frac{N_1}{\alpha \, . \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{(x_1 - u_1)^2}{\alpha_1^2}} \, . \, dx_1$$

$$= \frac{N_1}{\alpha \, . \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{x_1^2 - 2 x_1 \, . \, u_1 + u_1^2}{\alpha_1^2}} \, . \, dx_1 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; [illegible]$$

wo N_1 die Anzahl und α_1 die bekannte Grösse für das erste Gas sind.

Da u_1 bei Diffusionsversuchen eine sehr kleine Geschwindigkeit ist, und α_1 von der Grössenordnung der mittleren Moleculargeschwindigkeit $\bar{v}$ (man sehe S. 69, Gl. 36) ist, so muss $\frac{u_1}{\alpha_1}$ eine sehr kleine Zahl sein und man kann ohne merklichen Fehler:

$$e^{\frac{2 u_1 x_1 - u_1^2}{\alpha_1^2}} = 1 + \frac{2 x_1 u_1}{\alpha_1^2}$$

setzen. Demnach ist die oben erwähnte Anzahl von Molecülen gleich:

$$\frac{N_1}{\alpha_1 . \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{x_1^2}{\alpha_1^2}} . \left(1 + \frac{2 x_1 u_1}{\alpha_1^2}\right) \cdot d x_1.$$

Die Anzahl n'_1 Molecüle erster Art, deren Geschwindigkeitscomponenten parallel der X-, Y- und Z-Axe zwischen x_1, y_1, z_1 und $x_1 + d x_1$, $y_1 + d y_1$, $z_1 + d z_1$ liegen, ist aber:

$$n'_1 = \frac{N_1}{\alpha_1^3 . \pi^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}{\alpha_1^2}} . \left(1 + \frac{2 x_1 . u_1}{\alpha_1^2}\right) . d x_1 . d y_1 . d z_1 \quad 5)$$

Auf ganz gleiche Weise findet man, dass von den Molecülen zweiter Art, welche sich mit der Geschwindigkeit u_2 längs der X-Axe der vorigen entgegen bewegen, eine Anzahl n'_2 Geschwindigkeitscomponenten parallel der X, Y, Z-Axe besitzen, welche zwischen x_2, y_2 und z_2 und $x_2 + d x_2$, $y_2 + d y_2$, $z_2 + d z_2$ liegen, und zwar ist n'_2 ganz analog gleich:

$$n'_2 = \frac{N_2}{\alpha_2^3 . \pi^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{\frac{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}{\alpha_2^2}} . \left(1 + \frac{2 x_2 . u_2}{\alpha_2^2}\right) . d x_2 . d y_2^2 . d z_2 \quad 6)$$

Die Anzahl der zwischen diesen zwei Gruppen in der Zeiteinheit erfolgenden Zusammenstösse wird:

$$\pi . \varrho^2 . n'_1 . n'_2 . \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \quad . \quad 7)$$

Hierin ist ϱ der Radius der Wirkungssphäre zwischen den Molecülen der ersten und zweiten Art. Nehmen wir also an, die Molecüle der Gase verhielten sich einfach wie elastische Bälle, so wäre:

$$\varrho = r_1 + r_2$$

gleich der Summe der Molecülradien.

Multiplicirt man diesen Ausdruck noch mit:

$$\frac{m_1 . m_2}{m_1 + m_2} \; (x_1 - x_2) \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 8)$$

der Bewegungsgrösse, welche bei einem Zusammenstosse eines Molecüles erster Art mit einem Molecüle zweiter Art von dem ersteren an das letztere abgegeben wird[1]), so erhält man die bei den sämmtlichen

[1]) Die Ableitung dieses Ausdruckes sehe man bei Stefan in der Abhandlung: Ueber die dynamische Theorie der Diffusion der Gase. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 65, II. Abth. Aprilheft, in dem Abschnitt II: Die Geschwindigkeiten nach dem Stosse.

Zusammenstössen von den Molecülen erster Art abgegebene Bewegungsgrösse.

Die Summe aller dieser Grössen ist W, man erhält dieselbe, wenn man sowohl für das eine als für das andere Gas über den ganzen Raum integrirt. Diese Integration kann wirklich ausgeführt werden und ergiebt:

$$W = \frac{8}{3} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \varrho^2 \cdot \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} \cdot \frac{N_1 \cdot N_2 \cdot m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot (u_1 - u_2) \quad . \quad 9)$$

Berücksichtigt man, dass:

$$N_1 \cdot m_1 = \mathfrak{d}_1$$

und

$$N_2 \cdot m_2 = \mathfrak{d}_2$$

die Dichten des Gases sind, so findet man in der That für W die (auf S. 130, Gl. 1) von Stefan angenommene Form durch die Moleculartheorie der Gase bestätigt, und es ist:

$$A_{12} = \frac{8}{3} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \varrho^2 \cdot \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} \cdot \frac{1}{m_1 + m_2}.$$

Führt man aber für α_1 und α_2 die früher (Bd. 2, I, C, 9, S. 69, Gl. 36) entwickelten Formeln:

$$\alpha_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \overline{v_1} \quad \text{und} \quad \alpha_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \overline{v_2}$$

ein, so ergiebt sich:

$$A_{12} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \varrho^2}{3} \cdot \frac{\sqrt{\overline{v_1}^2 + \overline{v_2}^2}}{m_1 + m_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10)$$

Man erkennt, dass A_{12} unabhängig vom Drucke ist, nach Formel 3) ist demnach der Diffusionscoefficient k dem Drucke verkehrt proportional und das stimmt, wie wir später sehen werden, mit den Erfahrungsresultaten überein. Bekanntlich ist die absolute Temperatur der inneren kinetischen Energie und somit dem Quadrate der mittleren Moleculargeschwindigkeit $\overline{v}$ proportional. Obige Formel also ergiebt, dass auch A_{12} der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional sein muss, der Diffusionscoefficient k würde sich somit der $\frac{3}{2}$ Potenz der absoluten Temperatur proportional ändern, und das stimmt mit den Resultaten der Beobachtungen in analoger Weise nicht überein, wie die theoretisch geforderte und empirisch gefundene Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur. Stefan[1]) untersucht nun weiterhin die Abhängigkeit des Diffusionscoefficienten von der Natur der beiden Gase.

Er bezieht dazu Temperatur und Druck auf die Normalwerthe

[1]) J. Stefan, Ueber die dynamische Theorie der Diffusion der Gase. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 65, Abth. II, Aprilheft.

760 mm und 0° C.). Dann geht die Gleichung 3) für k in die einfachere Form über:

$$k = \frac{p_0}{A_{12} \cdot d_1 \cdot d_2} = \frac{3}{4} \frac{p_0 \cdot (m_1 + m_2)}{\pi \cdot \varrho^2 \cdot \sqrt{\overline{v_1}^2 + \overline{v_2}^2} \cdot d_1 \cdot d_2} \quad . \quad . \quad 11)$$

Ist N_0 die für alle Gase gleiche Anzahl von Molecülen in der Volumeneinheit bei normalem Drucke und normaler Temperatur, so ist ferner noch (nach Bd. 2, I, C, 12, S. 78, Gl. 48):

$$p_0 = \frac{\pi}{8} \cdot N_0 \cdot m \cdot \overline{v}^2$$

und

$$d_1 = N_0 \cdot m_1 \quad \text{und} \quad d_2 = N_0 \cdot m_2$$

und wenn man für Wasserstoffgas als Normalgas die Masse eines Molecüles gleich m und die mittlere Geschwindigkeit bei 0° C. gleich $\overline{v}$ setzt, so ist bei der Temperatur des schmelzenden Eises:

$$m_1 \cdot \overline{v_1}^2 = m_2 \cdot \overline{v_2}^2 = m \cdot \overline{v}^2.$$

Setzt man alles dies in die Formel für k ein, so ergiebt sich:

$$k = \frac{3}{32} \cdot \pi \cdot \frac{v \cdot \sqrt{m}}{N_0 \cdot \pi \cdot \varrho^2} \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}}.$$

Nimmt man Wasserstoff als Normalgas an, so ist für 0° C. (man sehe Bd. 2, C, S. 79):

$$\overline{v} = 169\,300 \text{ cm};$$

für m, m_1, m_2 sind aber dann die Atomgewichte der Gase einzusetzen, da sich bekanntlich die Massen der Molecüle in verschiedenen Gasen wie die Atomgewichte verhalten. Ist λ_1 die mittlere Weglänge des ersten Gases im Normalzustande (0° C. und 760 mm), so ist (man sehe S. 76, Gl. 44):

$$\lambda_1 = \frac{1}{N_0 \cdot \pi \cdot \varrho_1^2 \cdot \sqrt{2}}$$

und ebenso:

$$\lambda_0 = \frac{1}{N_0 \cdot \pi \cdot \varrho_2^2 \cdot \sqrt{2}},$$

wo ϱ_1 und ϱ_2 die Radien der Wirkungssphäre im ersten und zweiten Gase sind. Nun ist aber ϱ der Radius der Wirkungssphäre zwischen beiden Gasen:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2},$$

wenn wir annehmen, dass sich die Molecüle wie elastische Kugeln verhalten. Demnach ist:

$$N_0 \cdot \pi \cdot \varrho^2 = \frac{1}{4 \cdot \sqrt{2}} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} + \frac{1}{\sqrt{\lambda_2}}\right)^2$$

und die Formel für k kann, wenn man dies einsetzt, endlich folgende Gestalt erhalten

$$k = \frac{3 \cdot \sqrt{2}}{8} \pi \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}} \cdot \sqrt{m} \cdot \bar{v} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} + \frac{1}{\sqrt{\lambda_2}}\right)^2} . \quad 12[1])$$

Hierin kommen aber nunmehr bloss bekannte Grössen vor, mit deren Hülfe es möglich ist, die Diffusionsconstanten auf theoretischem Wege zu berechnen. Nimmt man, wie dies Stefan gethan hat, den Reibungscoefficienten η der Luft bei 0° C. gleich:

$$\eta_0 = 0{,}000188$$

an, so ergiebt sich aus der bekannten Formel:

$$\eta = \frac{\pi}{8} \cdot \varrho \cdot \bar{v} \cdot \lambda = \frac{p \cdot \lambda}{\bar{v}}$$

und dem auf S. 79 für $\bar{v}$ angegebenen Werthe:

$$\lambda = 0{,}0000083 \text{ cm.}$$

Benutzt man den von v. Obermayer gefundenen Werth:

$$\eta_0 = 0{,}000168,$$

so ergiebt sich:

$$\lambda = 0{,}0000074 \text{ cm.}$$

Hiermit lassen sich aus dem Graham'schen Transspirationscoefficienten die mittleren Weglängen λ für verschiedene Gase ableiten, und es ergiebt sich folgende Tabelle der mittleren Weglänge:

Luft	$\lambda =$	0,0000083	$\lambda =$	0,0000074	13)
Wasserstoff	=	153	=	144	
Sauerstoff	=	87	=	79	
Kohlensäure	=	56	=	49	
Kohlenoxyd	=	81	=	73	
Schweflige Säure	=	40	=	36	
Sumpfgas	=	70	=	63	
Stickoxydul	=	56	=	48	

Mit Hülfe dieser Werthe kann man die Diffusionscoefficienten der einzelnen Gasgemenge leicht bestimmen.

---

[1]) Es ist dies Formel 7) in J. Stefan's Abhandlung: Ueber die dynamische Theorie der Diffusion der Gase. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 65, II. Abth. Aprilheft, 1872. Im Seperatabdrucke, S. 10.

Tabelle der Diffusionscoefficienten k.

Gascombination	Berechnet		Beobachtet von Loschmidt
	aus der ersten Reihe der Weglängen	aus der zweiten Reihe der Weglängen	
Wasserstoff — Sauerstoff . .	k = 0,826	0,738	0,722
Wasserstoff — Kohlensäure .	0,630	0,562	0,556
Wasserstoff — Kohlenoxyd .	0,796	0,711	0,642
Kohlenoxyd — Sauerstoff . .	0,218	0,159	0,180
Kohlenoxyd — Kohlensäure .	0,162	0,145	0,160
Sauerstoff — Kohlensäure . .	0,161	0,144	0,161
Sumpfgas — Kohlensäure . .	0,183	0,163	0,159
Stickoxydul — Kohlensäure .	0,120	0,108	0,089
Luft — Kohlensäure	0,162	0,145	0,142

. 14)

Die Diffusionscoefficienten beziehen sich auf den Quadratcentimeter als Flächen- und Secunde als Zeiteinheit. Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist zumal bei der aus v. Obermayer's Zahlen berechneten zweiten Reihe befriedigend, wenn sie auch, was im Voraus zu erwarten war, durchaus keine vollkommene ist.

Selbstverständlich kann man, nach der Formel 12), aus den für k gefundenen Werthen rückwärts die mittlere Weglänge des einen Gases bestimmen, wenn die des anderen als bekannt vorausgesetzt wird; auch diese Rechnung hat Stefan[1]) ausgeführt, doch wollen wir auf die von ihm gefundenen Werthe nicht näher eingehen, da die auf diese Weise bestimmten Grössen der mittleren Weglängen doch nur eine verhältnissmässig geringe Zuverlässigkeit besitzen können.

2. Loschmidt's Experimentaluntersuchungen über Diffusion.

Es können hier nur derartige Versuche über Diffusion in Frage kommen, welche ohne poröse Scheidewände angestellt worden sind. Wir haben uns daher in der Hauptsache auch nur mit den Arbeiten Lo-

---

[1]) A. a. O. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 65, Abth. II, Aprilheft. Im Separatabdrucke, S. 15.

schmidt's[1]) zu befassen, da dieselben viel exacter sind, als einige ähnliche Versuche von Graham[2]). Der angewendete Apparat bestand aus einem ziemlich einen Meter langen Glasrohre, dessen beide Enden durch Spiegelplatten mit eingelassenen Geissler'schen Glashähnen geschlossen waren. In der Mitte war das Rohr durchschnitten und beide offene Enden waren in Spiegelglasplatten eingekittet, welche durch Metallplatten verstärkt waren. Durch eine dünne Stahlplatte, welche sich zwischen Oeffnungen in diesen Platten verschieben liess, konnte das Innere der beiden Röhren nach Belieben mit einander in Verbindung gesetzt oder getrennt werden. Zunächst füllte man beide Röhrenhälften mit Quecksilber und liess dieses dann durch das Gas, mit dem die eine oder andere Hälfte gefülllt werden sollte, verdrängen. Nachdem hierauf in beiden Gefässen genau gleicher Druck hergestellt war, schob man die trennende Stahlplatte zurück und liess das Innere beider Rohrhälften $^1/_2$ bis 1 Stunde lang mit einander communiciren. Schliesslich wurde das in jeder Rohrhälfte befindliche Gasgemisch genau analysirt. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen — 21° C. und + 21° C.; auch wurden die Versuche bei sehr verschiedenen Druckverhältnissen wiederholt.

Wir haben im vorhergehenden Abschnitte die beiden Stefan'schen Differentialgleichungen gegeben, durch welche die Diffusionserscheinungen dargestellt werden, dieselben lauteten (man sehe S. 129, Gl. 2):

$$\frac{dp_1}{dt} = k \cdot \frac{d^2 p_1}{dx^2},$$

$$\frac{dp_2}{dt} = k \cdot \frac{d^2 p_2}{dx^2},$$

worin p_1 der Partialdruck des ersten Gases in dem Querschnitte ist, welcher um x vom Anfange der Röhre absteht und entsprechend p_2 der Druck des zweiten Gases in dem nämlichen Querschnitte. t ist die Zeit, welche seit Beginn der Diffusion verstrichen ist.

Alsdann sind die Grenzbedingungen für die Loschmidt'schen Versuche, wenn a die Länge des ganzen Diffusionsrohres bedeutet:

$$\text{für } t = 0 \quad p_1 = p \text{ von } x = 0 \text{ bis } x = \frac{a}{2}$$

$$p_1 = p \text{ von } x = \frac{a}{2} \text{ bis } x = a.$$

Nach Ablauf einer so grossen Zeit, dass sich ein vollständiges gleichartiges Gasgemisch im ganzen Rohre hergestellt hat, ist:

$$\frac{dp_1}{dx} = 0 \text{ für jedes } x \text{ und jedes grössere } t.$$

---

[1]) Loschmidt, Experimental-Untersuchungen über die Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewände. Sitzungsber. der Wiener Akad. Abth. 2, Bd. 61, S. 367 bis 380 und Bd. 62, S. 468 bis 478.

[2]) Graham, Phil. Mag. Bd. 26, S. 433 (1863).

Diesen Bedingungen entspricht nach Stefan[1]) folgendes Integral der für p_1 gegebenen Differentialgleichung:

$$p_1 = p \cdot \left[\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \cdot e^{-\frac{\pi^2 . k . t}{a^2}} . \cos \frac{\pi . x}{a} - \frac{2}{3\pi} \cdot e^{-\frac{9\pi^2 . k . t}{a^2}} . \cos \frac{3\pi x}{a} + \ldots\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ 15)$$

Die nach der Zeit t in der ersten Hälfte des Rohres befindliche Menge M_1 des ersten Gases ist, wenn mit Q der Querschnitt der Röhre bezeichnet wird:

$$M_1 = Q \cdot \int_0^{\frac{a}{2}} p_1 . dx = Q . p . a . \left[\frac{1}{4} + \frac{2}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 . k . t}{a^2}} + \frac{2}{9\pi^2} . e^{-\frac{9\pi^2 . k . t}{a^2}} + \ldots\right],$$

und die in die zweite Rohrhälfte eingedrungene Menge M'_1 des ersten Gases ist:

$$M'_1 = Q . \int_{\frac{a}{2}}^{a} p_1 . dx = Q . p . a . \left[\frac{1}{4} - \frac{2}{\pi^2} . e^{-\frac{\pi^2 . k . t}{a^2}} - \frac{2}{9\pi^2} . e^{-\frac{9\pi^2 . k . t}{a^2}} - \ldots\right].$$

Die Differenz dieser beiden Grössen ist:

$$M_1 - M'_1 = \frac{4 . Q . p . a}{\pi^2}\left[e^{-\frac{\pi^2 . k . t}{a^2}} + \frac{1}{9} . e^{-\frac{9\pi^2 . k . t}{a^2}} + \ldots\right],$$

und die Summe beider Gleichungen ergiebt:

$$M_1 + M'_1 = \frac{Q . p . a}{2}.$$

Durch Division beider Gleichungen ergiebt sich:

$$\frac{M_1 - M'_1}{M_1 + M'_1} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \left[e^{-\frac{\pi^2 . k . t}{a^2}} + \frac{1}{9} . e^{-\frac{9\pi^2 . k . t}{a^2}} + \ldots\right]. \quad 16)$$

und diese Gleichung kann zur Bestimmung von k dienen, da die Grössen M_1, M'_1, t und a durch die Messungen, welche bei den Versuchen angestellt worden, bekannt sind.

Da bei den von Loschmidt angestellten Experimenten übrigens t meist ziemlich gross ist, so kann man in der in der Klammer stehenden Reihenentwickelung ohne wesentlichen Fehler bei dem ersten Gliede stehen bleiben und erhält:

---

[1]) Stefan, Ueber das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasgemengen. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 63, Abth. II, Separatabdruck, S. 19.

$$k = -\frac{a^2}{\pi^2 \cdot t}\left\{lognat\,(M_1 - M'_1) - lognat\,(M_1 + M'_1) + lognat\,\frac{\pi^2}{8}\right\}.$$

Auf diese Weise sind die im vorigen Paragraphen mitgetheilten Diffusionscoefficienten von Loschmidt aus seinen Versuchen berechnet worden. — Die von Loschmidt selbst in seinen Abhandlungen mitgetheilten Diffusionscoefficienten lauten etwas anders, weil sich dieselben auf den Quadratmeter und die Stunde als Einheit beziehen.

Es ergab sich aus Loschmidt's Versuchen, welche er mit einigen Gascombinationen bei verschiedenem Drucke und Temperaturen anstellte:

1) Dass die Diffusionsconstante k dem Gesammtdrucke der beiden diffundirenden Gase indirect proportional ist und das wird, wie die Formel 3):

$$k = \frac{1}{A_{12}} \cdot \frac{p_0^2}{d_1 \cdot d_2} \cdot \frac{T^2}{T_0^2} \cdot \frac{1}{p} \quad .$$

zeigt, auch durch die Theorie in genau derselben Weise gefordert;

2) dass die Diffusionsconstante k dem Quadrat der absoluten Temperatur angenähert proportional sei, und dieses Resultat wird durch die Gestalt der für k gefundenen Gleichung nur annähernd bestätigt, wie dies nachstehende der Loschmidt'schen Arbeit entnommene Zahlen zeigen:

Diffundirende Substanzen	Diffusionscoeff. $k \frac{\text{grm.}}{\text{Stunde}}$	Diffusions-constante T	$\left(\frac{k}{k_0}\right)$	$\left(\frac{T}{T_0}\right)$	$\left(\frac{T}{T_0}\right)^2$
Kohlensäure — Luft	0,059512	290,8	1,36439	1,14941	1,32114
	0,059278	290,3	3,35903	1,14743	1,31660
	0,058257	289,6	1,33562	1,14466	1,31026
	0,059816	289,5	1,37136	1,14427	1,30935
	0,050335	273,0	1,15400	1,07905	1,16435
	0,043618	252,0	1,	1,	1,
Kohlensäure — Wasserstoff .	0,221134	286,2	1,104	1,04835	1,09904
	0,200250	273,0	1,	1,	1,
Wasserstoff — Sauerstoff . .	0,296608	286,0	1,30736	1,13043	1,27788
	0,285149	284,3	1,25685	1,12372	1,26274
	0,282698	283,0	1,24605	1,11857	1,25121
	0,254930	273,0	1,12365	1,07905	1,16435
	0,226876	252,0	1,	1,	1,

3) Wir haben ferner gesehen, dass A_{12} eine symmetrische Function der Grössen ist, durch welche die chemischen Eigenschaften der beiden Gase bestimmt werden. Der Ausdruck A_{12} aber ist der reciproke Werth des Pro-

ductes aus einer Dichte und einer Zeitgrösse. Da nun aber A_{12} von den Dichten der beiden Gase in gleicher Weise abhängen muss, so ist A_{12} ein Bruch, dessen Nenner eine Function der beiden Dichten d_1 und d_2 und zwar eine Function ersten Grades ist, die einfachste Function dieser Art ist $\sqrt{d_1 d_2}$. Hieraus folgt aber, dass auch k der Quadratwurzel aus dem Producte der Dichten verkehrt proportional ist. Nachstehende kleine Tabelle zeigt, dass die auf 0° reducirten Diffusionsconstanten bei Diffusion eines Gases A und B und bei Diffusion von A in C sich wie die reciproken Werthe der Wurzeln aus den Dichten der Gase B und C zu einander verhalten, und darin liegt die experimentelle Bestätigung des theoretisch gefundenen Gesetzes, dass die Diffusionsconstante dem geometrischen Mittel aus den Dichten beider Gase umgekehrt proportional ist. Loschmidt fand:

$$\frac{k \text{ für Kohlensäure — Wasserstoff}}{k \text{ für Kohlensäure — Luft}} = \frac{0{,}200}{0{,}0505} = 3{,}96 \qquad \sqrt{d_2} : \sqrt{d_1} \quad \frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Luft}}\ 3{,}8$$

$$\frac{k \text{ für Luft — Wasserstoff}}{k \text{ für Luft — Kohlensäure}} = \frac{0{,}255}{0{,}0505} = 5{,}05 \qquad \frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Kohlensäure}}\ 4{,}7$$

$$\frac{k \text{ für Luft — Wasserstoff}}{k \text{ für Kohlensäure — Wasserstoff}} = \frac{0{,}255}{0{,}200} = 1{,}27 \qquad \frac{\text{Luft}}{\text{Kohlensäure}}\ 1{,}23$$

Auch die Diffusion eines Gemenges von drei Gasen ist von Stefan auf theoretischem und von Wretschko[1]) auf experimentellem Wege untersucht worden. Auch hier hat sich eine durchaus befriedigende Uebereinstimmung ergeben. Dieser Fall war von um so grösserem Interesse, als man die hierauf bezüglichen Gleichungen nicht einfach aus der Anschauung ableiten konnte, dass die durch die Einheit des Querschnittes in der Zeiteinheit hindurchdiffundirenden Gasmengen der Concentrationsdifferenz zu beiden Seiten des Querschnittes proportional sein müssen. Man musste demnach in diesem Falle auf die ursprünglichen Bewegungsgleichungen zurückgehen.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass den in beiden Rohrhälften anfänglich befindlichen Gasen ein drittes zu gleichen Theilen beigemengt wurde. Theorie und Erfahrung ergaben übereinstimmend, dass die anfänglich im ganzen Rohre gleichmässige Dichte dieses dritten Gases durch die Diffusion gestört wurde und sich erst ganz allmählich nach langer Zeit wieder herstellte. Auch die Ergebnisse der Versuche von Benigar[2]) über die Diffusion eines Gasgemisches in ein drittes von den ersten beiden verschiedenes Gas sind von Stefan aus der von ihm aufgestellten Theorie vollständig befriedigend erklärt worden.

---

[1]) Wretschko, Experimentaluntersuchungen über die Diffusion von Gasgemengen Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 62, S. 575 bis 589.

[2]) Benigar, Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 82.

Endlich sind auch die schönen Versuche von Graham und Bunsen über die Diffusion einfacher Gase und die Diffusion von Gasgemengen durch poröse Scheidewände auf demselben Wege mit der Theorie in Einklang gefunden worden. Es zeigt sich merkwürdiger Weise, dass die Widerstände, welche verhältnissmässig dichte poröse Substanzen dem Durchgange der Gase entgegensetzen, von gleicher Grössenordnung sind, wie die Widerstände, welche sich Gase bei ihrer gegenseitigen Durchdringung entgegensetzen. Es ist dies ein auffälliges Resultat, welches nur durch die ungemein feine Zertheilung der Materie im gasförmigen Aggregatzustande begreiflich wird [1]).

F. Die Wärmeleitung in Gasen.

1. Vorläufige Bemerkungen über die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase.

Wiederholt ist von den Gegnern der kinetischen Gastheorie, so z. B. von Hoppe, Jochmann, Puschl, gegen diese Theorie der Einwurf geltend gemacht worden, dass nach derselben ein localer Temperaturunterschied in einem Gase fast augenblicklich verschwinden müsse. Diese Folgerung hat man geglaubt aus der Betrachtung des sehr einfachen Falles ziehen zu können, dass es sich um die Fortpflanzung der lebendigen Kraft in einer Reihe gleich grosser, elastischer Kugeln handele. Jede elastische Kugel tauscht nämlich beim centralen Zusammenstosse mit dieser die Geschwindigkeit aus, und der Geschwindigkeitsüberschuss pflanzt sich durch die ganze Reihe mit derselben Geschwindigkeit fort, mit welcher diese Kugel sich bewegt. Da die Rechnung für die Moleculargeschwindigkeiten in den Gasen nun sehr grosse Werthe geliefert hat (man sehe Bd. 2, I, C, 12, S. 79), so glaubte man, müsste auch die Fortpflanzung der Wärme in einem Gase durch Leitung mit derselben Geschwindigkeit vor sich gehen, und schloss fälschlich hieraus, der Wärmeleitungscoefficient in einem Gase müsse eine sehr grosse Zahl sein. Dies aber würde mit allen Erfahrungsresultaten nicht im Einklange sein. Gegen diesen Einwurf hat zunächst Clausius in seiner Theorie der Wärmeleitung in Gasen [2]) geantwortet. Seine auf die dynamische Gas-

---

[1]) Ueber die Diffusion der Gase durch absorbirende Substanzen hat S. v. Wroblewski, Strassburg 1876, eine interessante Abhandlung als Habilitationsschrift veröffentlicht. Die von ihm gefundenen Gesetzmässigkeiten sind jedoch noch nicht in Bezug auf ihre Uebereinstimmung mit der kinetischen Theorie der Diffusion geprüft worden.

[2]) Clausius, Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper, Abhandlungen, Bd. 2, S. 277 bis 326.

theorie basirte Rechnung lieferte für das Wärmeleitungsvermögen der Gase einen sehr kleinen Werth.

Zuerst hatte Maxwell in seiner berühmten mehrfach von uns citirten ersten Abhandlung[1]) eine Theorie der Wärmeleitung aus den Grundprincipen der Moleculartheorie der Gase abgeleitet. Gegen die Richtigkeit der dort gegebenen Entwickelung sind jedoch von Clausius sehr triftige Einwendungen erhoben worden, so dass Maxwell diese erste Theorie späterhin selbst verworfen hat und auf Grund der Hypothesen, welche der zweiten Abhandlung zu Grunde liegen, nämlich der, dass die Gasmolecüle sich umgekehrt der fünften Potenz ihres Abstandes abstossen, das Problem von Neuem behandelt. Da wir bereits mehrfach erklärt haben, dass wir uns mit dieser Grundannahme nicht einverstanden erklären können, so bleibt uns zunächst nur die Clausius'sche Abhandlung als Grundlage über. Ehe wir uns jedoch zu dieser wenden, wollen wir kurz über die bis jetzt vorliegenden experimentellen Bestimmungen des Wärmeleitungscoefficienten der Gase berichten.

Zunächst jedoch müssen wir den für alle Aggregatzustände geltenden Begriff des Wärmeleitungscoefficienten feststellen und dies geschieht in folgender Weise.

Man denkt sich einen unendlich ausgedehnten, durchaus gleichartigen Körper und theilt denselben durch ein System von sehr nahe aneinander liegenden parallelen Ebenen in sehr dünne Schichten. Die Wärme wird in demselben so vertheilt angenommen, dass alle Punkte einer solchen dünnen Schicht dieselbe Temperatur besitzen, letztere also nur von Schicht zu Schicht sich ändert und zwar gleichförmig in der Weise, dass je zwei um eine Längeneinheit von einander abstehende Schichten in ihrer Temperatur um einen Grad der hunderttheiligen Scala differiren. In diesem Falle findet ein constanter Wärmestrom von der wärmeren gegen die kältere Seite statt; in jeder Schicht des Körpers tritt in einer gegebenen Zeit ebenso viel Wärme ein, als in derselben Zeit aus ihr hinaustritt, es bleibt also auch die Temperatur jeder Schicht, wenn dieser stationäre Zustand hergestellt ist, immer dieselbe. Unter Wärmeleitungsvermögen eines Körpers versteht man alsdann die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer der Parallelebenen hindurchgeht. Unter Wärmeleitung ist nur die Wärmebewegung zu verstehen, welche einerseits nicht von Strömungen endlicher Gasmassen als Ganzes herrührt und andererseits auch nicht durch Strahlung übertragen wird. Da wir nämlich die Gase nicht von der Einwirkung der Schwerkraft befreien können, so streben die wärmsten, also specifisch leichtesten Gasmassen immer möglichst hoch zu steigen, und in Folge dieses Umstandes tritt eine Strömung ein, welche

---

[1]) Phil. Mag. Bd. 20, S. 19.

ebenfalls eine Uebertragung von Wärme zur Folge hat. Diese Ueber-tragung von Wärme hat mit der Leitung nichts zu thun und wird mit dem Namen Wärmeconvection von dieser unterschieden. Um von dieser Erscheinung unabhängig zu sein, denken wir uns das betrachtete Gas, wie die Körper bei allen Untersuchungen in der mechanischen Wärmetheorie, von der Einwirkung der Schwere befreit. Für die meisten Zwecke genügt es übrigens, sich zu denken, dass die Schichten, in welche wir uns das Gas getheilt denken, horizontal liegen, und dass die wärmsten Schichten am höchsten liegen. In diesem Falle kann von einer Strömung ebenfalls keine Rede sein.

Von der Uebertragung von Wärme von einem Molecül zum andern durch Strahlung sehen wir bei der folgenden Betrachtung ebenfalls ab, da zunächst noch gar nicht abzusehen ist, in welcher Weise dieser Ueber-tragungsweise von Bewegungsgrösse Rechnung getragen werden soll. Zum Glück ist durch mannichfache Versuche, so z. B. durch die von Stefan[1]), dargethan worden, dass die durch Strahlung von Schicht zu Schicht übertragene Wärmemenge jedenfalls im Vergleich zu der durch Leitung fortbewegten Wärmemenge sehr gering ist.

2. Die älteren Versuche über die Wärmeleitung in Gasen.

Zuerst zeigte Péclet[2]), dass es eine Wärmeleitung in Gasen über-haupt gäbe, und seine Versuche führten ihn auf das Resultat, dass das Wärmeleitungsvermögen der Luft ebenso gross sei, als das der faseri-gen Substanzen, welche man meistentheils verwendet, um Körper vor Wärmeverlusten zu schützen. Der Versuch Péclet's ist äusserst einfach. Er bediente sich eines doppelwandigen Gefässes, dessen Aussenseite in warmes Wasser tauchte und dessen innerster Raum mit kaltem Wasser gefüllt war. Den zwischen beiden Hüllen befindlichen Hohlraum füllte er mit Baumwolle oder ähnlichen faserigen Stoffen aus.

Nach einiger Zeit gab die Temperaturerhöhung des im Innern befindlichen Wassers unmittelbar die Wärmemenge an, welche durch die Schicht hindurchgegangen war. Nach den bekannten Fourier'schen[3]) Formeln konnte man hieraus den Wärmeleitungscoefficienten des ganzen zusammengesetzten Systems ermitteln. Es zeigte sich nun das merk-würdige Resultat, dass, wie viele Fasern man auch in den zwischen den Doppelwänden befindlichen Raum brachte, sich doch die Leitungsfähig-keit des gesammten Systems nicht so merklich änderte, dass die etwa

---

[1]) J. Stefan, Untersuchung über die Wärmeleitung in Gasen. I. Abhandlung. Sitzungsber. der Wiener Akad. Abth. II, Bd. 65. Februarheft.

[2]) Péclet, Traite de la chaleur, 3. Aufl. 1861, Bd. 3, S. 418.

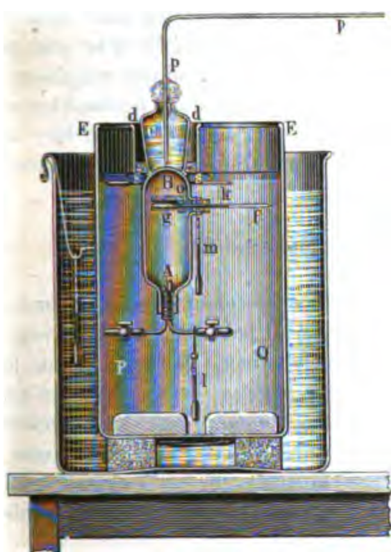
[3]) Fourier, Théorie analytique de la chaleur, 1828.

rohe Versuchsmethode einen Unterschied hätte erkennen lassen. Hieraus folgt sofort, dass die Luft eine eigene von der Wärmeconvection unabhängige Wärmeleitungsfähigkeit besitzen müsse, denn hier konnte von inneren Strömungen des Gases nicht die Rede sein, und auch die Fasern konnten nicht die vorzugsweise wärmeleitende Substanz sein, da die Anzahl derselben ohne Einfluss war.

Erheblich genauere Versuche sind in neuerer Zeit von Magnus[1]) angestellt worden. Derselbe bediente sich bei seinen Versuchen eines Apparates, von dem Fig. 11 eine Durchschnittszeichnung giebt.

Zwei Glasgefässe, *AB* und *C*, sind derart aneinander geschmolzen dass der Deckel von *AB* als Boden von *C* dient. Das Gefäss *AB* besitzt unten bei *A* und seitlich einen Röhrenansatz, durch welchen Pfropfen mit Röhren etc. eingeführt werden können. Durch den Pfropfen, der den unteren Tubulus schliesst, sind zwei Glasröhren mit Hahnverschluss luftdicht eingeführt, durch welche Gase in das Gefäss *AB* gebracht und aus demselben entfernt werden können. Durch den seitlichen Tubulus ist ein Thermometer *fg* eingeführt, dessen Kugel *g* sich in der Axe des Gefässes befindet. Durch einen Schirm *o*, der entweder aus Kork oder aus zwei Kupferblechen bestand, wurde die Thermometerkugel vor directer Wärmestrahlung von oben geschützt. Der ganze Apparat befand sich in einem Gefässe *EE*, dessen Wandungen durch ein Wasserbad auf der constanten Temperatur von 11° C. erhalten wurden. Das obere Gefäss *C* war offen und enthielt heisses Wasser, welches durch überhitzten Dampf, der durch das Rohr *p* eintrat, im Kochen erhalten wurde. Die Wärme wird nun auf mehrerlei Weise nach der Thermometerkugel *g* hingeführt. Ein Theil der Wärme, welche das kochende Wasser liefert, wird durch Leitung durch das Glas auf die Thermometerröhre und von da nach *g* übertragen, ein anderer Theil Wärme wird von der durch Leitung erwärmten

Fig. 11.



[1]) Magnus, Leitung der Wärme durch die Gase. Pogg. Ann. Bd. 112, S. 351 und 497.

Wand des Gefässes $A\,B$ ausgestrahlt, und endlich leitet das Gas selbst einen Theil der Wärme fort und um die Bestimmung dieses letzten Theiles handelt es sich bei diesen Versuchen. Die Fortbewegung der Wärme durch das Gas kann, wie aus der Anordnung des Apparates hervorgeht, nicht durch Strömungen der Luft, also nicht auf dem Wege der Convection bewirkt werden, da die Erwärmung des Gases von oben geschieht und sich deshalb jede Gasschicht fortwährend in stabilem Gleichgewichte befindet. Das Gas wirkt durch seine Absorptionsfähigkeit für Wärmestrahlen vermindernd auf die Erwärmung des Schirms und der Wände durch Strahlung und vermehrt durch seine eigene Leitungsfähigkeit die Wärmemenge, welche der Thermometerkugel zugeführt wird. Wenn man den Druck des Gases bis auf 15 mm Quecksilbersäule verminderte, war die eigenthümliche Leitungsfähigkeit des Gases nicht mehr merklich, die eintretende Temperaturerhöhung zeigte sich dann sehr nahe unabhängig von der Gasart, mit der das Gefäss AB gefüllt war und unterschied sich nicht mehr merklich von der, welche in einem möglichst luftverdünnten Raume, also in einem sogenannten Vacuum beobachtet wurde.

Wir lassen zunächst einige der Magnus'schen Zahlen hier folgen. Das Thermometer zeigte im Maximum und blieb auf seinem Stande stationär, wenn das Gefäss gefüllt war mit:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Die bei den grössten Verdünnungen erhaltenen Zahlen stimmen zwar nicht vollständig mit einander überein, weil jedenfalls auch geringe Gasmengen noch einen bemerkbaren Einfluss ausüben. Magnus nahm jedoch an, dass man keinen wesentlichen Fehler begehe, wenn man die höchste beobachtete Temperatur 11,7° + 15° als diejenige annähme, welche das Thermometer im leeren Raume gehabt haben würde. Setzt man diese gleich 100 und vergleicht damit die Temperaturen, bei welchen der Thermometerstand in den Gasen unter 760 mm Druck stationär wurde, so erhält man folgende Reihe:

Leerer Raum . .	100
Wasserstoff . . .	111,1
Atm. Luft . . .	82,0
Sauerstoff	82,0
Kohlenoxydgas . .	81,2
Grubengas . . .	80,3
Oelbildendes Gas .	76,9
Stickoxydul . . .	75,2
Cyan	75,2
Kohlensäure . . .	70,0
Ammoniak . . .	69,2
Schweflige Säure .	66,6

	Druck desselben mm	Temperatur 15° + ° C.
Luft	759,4	9,6
"	373,0	10,0
"	194,7	11,0
"	11,6	11,7
Sauerstoff	771,2	9,6
"	10,0	11,6
Wasserstoff	760,0	13,0
"	517,7	12,5
"	195,4	12,1
"	11,7	11,8
"	9,6	11,6
Kohlensäure	765,3	8,2
"	16,4	11,3
Stickoxydul	760,0	8,8
"	12,0	11,5
Ammoniak	770,3	8,1
"	15,4	11,0
Kohlenoxyd	760,0	9,5
"	11,0	11,6
Cyangas	760,0	8,8
"	14,0	11,4
Schweflige Säure	763,3	8,0
"	301,1	9,1
"	11,4	11,0

Nur das mit Wasserstoffgas erhaltene Resultat ist ganz unzweideutig; es beweist, dass dieses Gas die Wärme thatsächlich leitet; denn die Temperatur, welche das Thermometer in diesem Gase annimmt, ist höher als in dem leeren Raume und um so höher, je grösser die Dichtigkeit des Gases ist [1]).

Bei allen anderen Gasen ist die stationäre Temperatur des Thermometers niedriger als im leeren Raume und zwar um so niedriger, je dichter das Gas ist. Es würde jedoch voreilig sein, daraus schliessen zu wollen, dass diese Gase die Wärme überhaupt nicht leiteten. Die Er-

[1]) Schon Dulong und Petit haben bei ihren Untersuchungen über die Gesetze der Abkühlung gefunden, dass die Abkühlung eines Thermometers in Wasserstoff 3,5 mal so rasch vor sich geht, als in Luft.

wärmung des Thermometers rührt nämlich, wie wir schon oben sagten, vorzugsweise von drei Ursachen her, von der Wärme, welche das Gas demselben zuleitet, von der Wärme, welche der durch Strahlung erwärmte Schirm demselben zustrahlt, und von der Strahlung einiger Theile der Wände. Die Strahlung ist nun zweifelsohne im leeren Raume am grössten. Wenn aber die Gase von den Strahlen, welche sie durchdringen, mehr in sich aufnehmen, als die Wärmemenge beträgt, die sie leiten, so muss in den Gasen das Thermometer niedriger stehen, als im leeren Raume. Magnus hat nun aber auch ausserdem die Diathermanität derselben Gase einer Untersuchung unterworfen. Wir stellen im Folgenden die Resultate mit den Thermometerständen zusammen, welche bei Anwendung eines Korkschirms bei den soeben mitgetheilten Wärmeleitungsversuchen erhalten wurden.

Namen der Gase	Temperatur des Thermometers	Durchgelassene Wärmestrahlen von 100°
Sehr verdünnte Luft (sogen. Vacuum)	100	100
Wasserstoff	111,1	85,8
Atmosphärische Luft	82,0	88,9
Sauerstoff	82,0	88,9
Kohlenoxydgas	81,2	79,0
Grubengas	80,3	72,2
Oelbildendes Gas	76,9	46,3
Stickoxydul	75,2	74,1
Cyan	75,2	72,2
Kohlensäure	70,0	80,2
Ammoniak	69,2	38,9

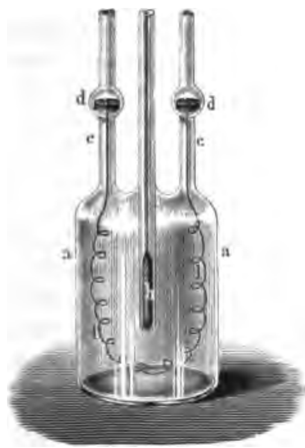
Man erkennt sofort, dass die Durchstrahlbarkeit der Gase für Wärme von 100 Grad sich in einer ganz anderen Weise gruppirt, als die Temperaturen des Thermometers, und dass die Unterschiede der Diathermanität viel bedeutender sind. Wir schliessen hieraus mit Magnus, dass auch für andere Gase als Wasserstoff der Beweis für die Existenz einer Wärmeleitungsfähigkeit durch die Magnus'schen Versuchsreihen erbracht ist[1]).

[1]) Versuche, welche H. Buff in neuester Zeit mit einem vollkommeneren, dem Magnus'schen nachgebildeten Apparate angestellt hat, beziehen sich zumeist auf die Diathermanität der Gase und gestatten keine directen Schlüsse auf das Wärmeleitungsvermögen. Man sehe: Ueber die Fähigkeit der Luft und des Wasserstoffs die Wärme zu leiten und deren Strahlen durchzulassen. Pogg. Ann. Bd. 158, S. 177 bis 213.

3. Neuere Versuche über die Wärmeleitung in Gasen.

Eine wesentlich grössere Genauigkeit ist den Versuchen zuzuschreiben, welche Narr[1]) über das Verhältniss der Wärmeleitungsvermögen der Gase angestellt hat. Er hat die Abkühlungsgeschwindigkeit eines mit Leinöl gefüllten Gefässes in sehr luftverdünntem Raume mit jener in verschiedenen Gasen bei 90 mm Spannung verglichen. Mit Gasen, die sich unter höherem Drucke befanden, konnte nicht experimentirt werden, da bei dichteren Gasen die Strömungen störend einwirkten. Der angewendete Apparat bestand aus einem Cylinder von dünnem Messingblech (Durchmesser 9 cm, Höhe 12 cm), der in schmelzendes Eis eingesetzt wurde. In diesem Cylinder schwebte, nur von oben durch einen Kork festgehalten, das erwärmte Gefäss. Durch Vermittlung des zwischen dem erwärmten Gefässe und der Cylinderwand befindlichen Gases gab das erstere seine Wärme allmählich an letztere ab. Die Geschwindigkeit, mit der diese Abkühlung erfolgte, diente als Maass der Wärmeleitungsfähigkeit des Gases. Das innere, erwärmte Gefäss hatte ebenfalls eine cylindrische Gestalt und war aus Glas hergestellt. Fig. 12 zeigt eine Abbildung desselben. In der Mitte des inneren Hohlraumes *aa* befand sich das Gefäss *b* eines sehr genauen und empfindlichen Thermometers. Die beiden seitlichen Röhren trugen an aufgetriebenen Stellen zwei Kupferstäbchen *dd*. Legt man an diese die Enden einer galvanischen Batterie, so wird der Platindraht *ll*, welcher sich durch den inneren mit Leinöl gefüllten Hohlraum erstreckt, erhitzt und damit das ganze Gefäss erwärmt. Die Wärme des mit Leinöl gefüllten Gläschens wurde nun durch das Gas nach dem äusseren mit Eis umgebenen Gefässe übergeleitet. Die Erkaltungsgeschwindigkeit wurde an dem Thermometer *b* beobachtet. Narr nahm an, dass die Wärmeübertragung nur durch die vom Gase geleitete Wärme bewirkt würde. Wäre dies der Fall, so würde das Verhältniss der Erkaltungsgeschwindigkeiten auch das der Wärmeleitungsvermögen sein. Wegen der Wärmeableitung

Fig. 12.



[1]) Narr, Ueber die Erkaltung und Wärmeleitung von Gasen. Pogg. Ann. Bd. 142, S. 123 bis 158. Aehnliche Versuche sind in unvollkommener Weise früher schon von Dulong und Petit, De la Prevostaye und Desains (Pogg. Ann. Bd. 68, S. 235) und später (1872) auch von Jamin und Richard (Compt. Rend. Bd. 75, S. 453) angestellt worden.

durch die festen Bestandtheile des Apparates, wegen der Strahlung, wegen der Strömungen, welche im Gase entstehen und wegen der langsamen Wärmeverbreitung im Oele kann dies freilich nicht streng richtig sein.

Subtrahirt man aber von der Erkaltungsgeschwindigkeit in einem Gase die in einem möglichst guten Vacuum beobachtete Erkaltungsgeschwindigkeit des Thermometers, so wird die Differenz sehr nahe die lediglich von der Wärmeleitung des Gases herrührende Erkaltungsgeschwindigkeit darstellen.

Setzt man die Erkaltungsgeschwindigkeit, welche von Luft bewirkt wird, gleich 1, so ergeben die Versuche von Narr folgende Verhältnisse der Erkaltungsgeschwindigkeiten, welche angenähert also auch als die Verhältnisse der Wärmeleitungsfähigkeit angesehen werden können:

Wasserstoff . .	5,5,	Stickstoff	0,98
Luft	1,0,	Kohlensäure . . .	0,81

Nach einer wenigstens principiell mit dem von Narr angewendeten Verfahren verwandten Methode experimentirte Stefan[1]): er bestimmte jedoch den Wärmeinhalt des sich abkühlenden Körpers mit und lieferte somit die ersten Versuche, welche wenigstens annäherungsweise eine Bestimmung des absoluten Wärmeleitungsvermögens der Gase zulassen.

Bei den ersten derartigen Versuchen wurde eine abgeschlossene Luftmenge von allen Seiten gleichmässig erwärmt oder abgekühlt und die Mitteltemperatur des Gases wurde für verschiedene Zeitpunkte manometrisch bestimmt. Genaue Resultate lieferten jedoch erst Apparate, bei denen doppelwandige Luftthermometer aus Kupfer- oder Messingblech angewendet wurden, derart, dass das auf sein Leitungsvermögen zu untersuchende Gas den Raum zwischen den beiden Metallhüllen ausfüllte.

Direct beobachtet wurden die Druckzunahmen der eingeschlossenen Luftsäule und die dazu erforderlichen Zeiten. Wird die Temperatur der Luft vor dem Versuche gleich 1 gesetzt, und ist der dann im Apparate herrschende Druck p_0, so muss, wenn die mittlere Temperatur um U Grade gestiegen ist, der dann herrschende Druck p mit p_0 durch die Gleichung verbunden sein:

$$p = p_0 \,.\, (1 + \alpha \,.\, U).$$

Die Druckzunahme $p - p_0$ ist dann:

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \alpha \,.\, U.$$

Um das Wärmeleitungsvermögen der Luft aus der Grösse U bestimmen zu können, wurde angenommen, dass sich die Fundamentalgleichung der Wärmeleitung:

$$\frac{du}{dt} = k \cdot \frac{d^2u}{dx^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

[1]) Stefan, Untersuchungen über die Wärmeleitung in Gasen. Erste Abhandlung. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 65, Abth. II, Februarheft, 1872.

auch auf die Verbreitung der Wärme in einem mit Gas erfüllten Cylinder anwenden lasse.

In dieser Gleichung bedeutet u die Temperatur in dem Querschnitte, welcher um x von der Wärmequelle absteht zur Zeit t; k ist der Quotient aus dem früher (S. 143) von uns definirten Wärmeleitungscoefficienten K und der specifischen Wärme bei constantem Drucke der Volumeneinheit der leitenden Substanz (welche, wenn c_p die specifische Wärme bei constantem Drucke und s das specifische Gewicht der Substanz, auf Wasser als Einheit bezogen, bedeutet, durch $c_p . s$ ausgedrückt wird). Demnach ist

$$k = \frac{K}{c_p . s} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Bei Aufstellung dieser Gleichung ist ferner vorausgesetzt, dass kein Wärmeaustausch zwischen dem Gase und den Wandungen des dasselbe begrenzenden Gefässes stattfinde.

Hat die Luftsäule ursprünglich überall die Temperatur Null, und wird bei $t = 0$ plötzlich der oberste Querschnitt auf die Temperatur a gebracht, und von nun an auf dieser Temperatur erhalten, so ergiebt sich, wenn l die Länge des Cylinders so gross ist, dass die während der Zeit t durch die untere Endfläche entwichene Wärme vernachlässigt werden darf, als Integral der Differentialgleichung [1]):

$$U = \frac{2a}{l} \cdot \sqrt{\frac{k . t}{\pi}}.$$

Ist jedoch l nicht genügend gross, wird aber die untere Endfläche auf 0° erhalten, so ergiebt sich das Integral:

$$U = \frac{a}{2}\left[1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \left(e^{-mt} + \frac{1}{9} \cdot e^{-9mt} + \frac{1}{25} \cdot e^{-25 . mt} + \ldots\right)\right],$$

worin abkürzungsweise m für $\frac{k . \pi^2}{l^2}$ gesetzt worden ist.

Die Zunahme des Druckes ist also im ersten Falle durch die Formel:

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \frac{2 . \alpha . a}{l} \cdot \sqrt{\frac{k . t}{\pi}}$$

bestimmt und somit wird K unter diesen Verhältnissen durch den Ausdruck:

$$K = \frac{c_p . s . \pi . l^2}{4 . \alpha^2 . a^2 . t} \cdot \left(\frac{p - p_0}{p_0}\right)^2$$

dargestellt.

Die Voraussetzung, dass durch die Wände weder ein Zufluss noch ein Abfluss von Wärme stattfindet, ist nicht statthaft, das aus solchen Versuchen erhaltene Resultat daher auch nicht unmittelbar brauchbar. Wählt man jedoch das eine Mal eine Substanz für die Wandungen des

---

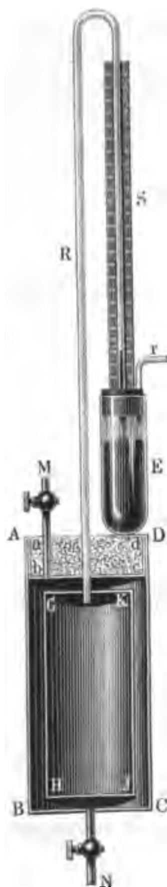
1) Man sehe: Stefan, a. a. O., im Separatabdrucke, S. 6.

Gefässes, dass sich in der Wand die Temperatur über die des danebenliegenden Gasquerschnittes erhebt, so wird von den Wandungen dem Gase Wärme zugeführt und wir finden $p - p_0$ und damit K zu gross. Fertigen wir dagegen das Gefäss aus einer derartigen Substanz, dass jede Wandstelle durch die Wärmequelle weniger erhitzt wird, als der daneben liegende Gasquerschnitt, so finden wir K zu klein, weil das Gas einen Theil seiner geleiteten Wärme nach aussen abgiebt.

Es zeigte sich nun, dass in einem Glasgefässe das Gas sich durch Leitung stärker erwärmte, als die umgebende Wand; in einem Zinkgefässe war dagegen die Temperatur der Wand immer höher, als die der daneben liegenden Gasschichten, bei Versuchen erster Art fand Stefan für Luft:

Als unteren Grenzwerth: $K = 0{,}00002$,
als oberen Grenzwerth: $K = 0{,}000065$.

Fig. 13.



Für spätere Versuche bediente sich Stefan eines etwas anderen Apparates, den wir im Folgenden beschreiben wollen (Fig. 13 zeigt eine schematische Abbildung desselben). In den Kupfercylinder *ABCD* ist ein offenes Kupferschüsselchen *abcd* eingeschliffen. In dieses Schüsselchen ist ein Kork befestigt, der das Rohr *M* mit Hahnverschluss durch sich hindurch lässt und an dem Röhrchen *R* einen inneren Kupfercylinder *GKIH* trägt, der als Luftthermometer dient.

Die Dimensionen dieses inneren Cylinders sind derart gewählt, dass der Abstand der Mantelflächen des inneren und äusseren Gefässes durchaus gleich ist. Die Röhre *R* ist von oben umgebogen, trägt an ihrem abwärts gehenden Schenkel eine Scala *S* und taucht in ein mit Quecksilber gefülltes Probirgläschen. Dieses Probirröhrchen ist an *R* durch einen luftdicht schliessenden Kork befestigt, durch den noch ein zweites Röhrchen *r* geht. Dieses Röhrchen *r* dient dazu, um vor Beginn jedes Versuches dem Quecksilber in *R* einen passenden Stand geben zu können, indem man Luft aus *HIKG* heraussaugt und dafür Quecksilber in *R* aufsteigen lässt.

Die Versuche, welche zur Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens dienten, bestanden nun einfach darin, dass man, nachdem der ganze Apparat eine durchaus gleichförmige Temperatur angenommen hatte, denselben plötzlich in ein mit Schnee und Eis gefülltes Gefäss tauchte und die Abkühlung des inneren Luftthermometers durch die Ablesungen

des im Luftthermometer herrschenden Druckes an der Scala des Röhrchens R von Zeit zu Zeit bestimmte.

Vom inneren gegen den äusseren Cylinder findet eine continuirliche Wärmeströmung statt und die Menge der in einer bestimmten Zeit übergeführten Wärme hängt ab: von der Temperaturdifferenz des inneren und äusseren Mantels, von der Grösse der Oberflächen, von dem Abstande beider und von dem Leitungsvermögen der den Zwischenraum ausfüllenden Substanz.

Stefan setzt nun, in Uebereinstimmung mit den bekannten Grundlagen der Wärmeleitung, voraus, dass die in einem Zeitelemente dt vom inneren zum äusseren Cylinder durch Leitung übergehende Wärmemenge der Temperaturdifferenz und dem arithmetischen Mittel ihrer Oberflächen direct, dem Abstande der beiden Oberflächen verkehrt proportional sei, also ausgedrückt werden könne durch:

$$\frac{K \cdot F \cdot \theta \cdot dt}{\Delta}.$$

Hierin bedeutet K das Wärmeleitungsvermögen der den Zwischenraum ausfüllenden Substanzen, θ die Temperaturdifferenz des inneren und äusseren Cylinders; F das arithmetische Mittel ihrer Oberflächen, Δ ihren Abstand.

Die in der Zeit dt dem inneren Cylinder entführte Wärmemenge lässt sich ausdrücken durch:

$$- P \cdot C_p \cdot d\theta,$$

wenn $- d\theta$ die in der Zeit dt erfolgte Temperaturabnahme, C_p die specifische Wärme, P das Gewicht des inneren Cylinders bezeichnet. Die Wärmemenge, welche die im inneren Cylinder enthaltene Luft verliert, kann vernachlässigt werden, ebenso auch die Störung, welche das Glasröhrchen veranlasst.

Wir erhalten demnach die Gleichung:

$$P \cdot C_p \cdot d\theta = - \frac{K \cdot F \cdot \theta \cdot dt}{\Delta}.$$

Die Integration derselben ergiebt sofort:

$$\theta = \theta_0 \cdot e^{- \frac{K \cdot F}{P \cdot C_p \cdot \Delta} \cdot t}.$$

Wenn man zur Abkürzung:

$$\frac{K \cdot F}{P \cdot C_p \cdot \Delta} = \beta \quad \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

setzt:

$$\theta = \theta_0 \cdot e^{- \beta t} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 4)$$

Bezeichnet nun p_0 den Druck zu Beginn der Zeit, p denselben zur Zeit t, und p_1 am Ende des Versuches, zu welchem der ganze Apparat die Temperatur 0° angenommen hat, so gelten folgende Gleichungen:

$$p_0 = (1 + \alpha \,.\, \theta_0) \,.\, p_1,$$
$$p_1 = (1 + \alpha \,.\, \theta) \,.\, p.$$

Aus diesen folgt sofort:

$$\frac{p_0 - p_1}{p - p_1} = \frac{\theta_0}{\theta} = e^{\beta t}$$

und hieraus durch Logarithmiren:

$$\beta \,.\, log\, e = \frac{log\,(p_0 - p_1) - log\,(p - p_1)}{t} \quad \dots \quad 5)$$

Bei einem Versuche mit Luft war beispielsweise:

Der innere Radius des äusseren Cylinders.		=	2,089 cm
die Höhe des inneren Cylinders		=	6,88 cm
der Abstand der beiden Mantelflächen	Δ	=	0,2346 cm
das Gewicht des inneren Cylinders	P	=	59,65 g
die specifische Wärme des Kupfers ist	C_p	=	0,0935

das arithmetische Mittel der Flächen wurde aus obigen Daten berechnet zu $F = 112{,}85$ qcm.

Es wurden nun nachstehende Quecksilberhöhen h am Manometer zu den Zeiten t abgelesen und hieraus die Grösse $\beta \,.\, log\, e$ berechnet:

h	t	$\beta\,.\,log.\,e$
5	27	0,00204
10	58	0,00205
15	94	0,00205
20	137	0,00206
25	192	0,00206
30	263	0,00209
41,8	∞	

Benutzt man das Mittel:

$$\beta \,.\, log\, e = 0{,}00206,$$

so erhält man aus den mitgetheilten Zahlen:

$$K = 0{,}0000561.$$

Als Mittel aus acht Versuchen findet Stefan für Luft:

$$K = 0{,}0000558$$

und damit:

$$k = 0{,}256.$$

Auch mit einer grösseren Zahl anderer Gase hat Stefan experimentirt[1]) und mit demselben Apparate nachstehende Werthe von $\beta \,.\, log\, e$ gefunden; aus diesen ergiebt sich dann die daneben befindliche Reihe von relativen Wärmeleitungscoefficienten, den der Luft gleich 1 gesetzt:

---

[1]) Stefan, Relative Bestimmungen des Wärmeleitungsvermögens verschiedener Gase. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 72. Juniheft.

	$\beta \,.\, log\, e$	K'
Luft	0,001026	1,000
Kohlensäure	0,000658	0,642
Stickoxydul	0,000682	0,665
Oelbildendes Gas . . .	0,000772	0,752
Kohlenoxyd	0,001007	0,981
Sauerstoff	0,001045	1,018
Sumpfgas	0,001408	1,372
Wasserstoff	0,006893	6,718

Mit dem Stefan'schen Apparate fand Plank[1]) aus neueren Versuchen für das relative Wärmeleitungsvermögen einiger Gase bei mittleren Temperaturen folgende Zahlwerthe (Luft = 1):

Wasserstoff. . . .	6,68
Kohlensäure . . .	0,65
Sauerstoff	1,02

Einige Messungen über das relative Wärmeleitungsvermögen von Gasgemischen ergaben nachstehende Resultate:

3 H + O	4,24
2 H + O	3,70
H + O	2,77
H + 2 O	2,08
H + 3 O	1,78
0,616 H + 0,384 CO_2	2,83
0,493 H + 0,507 CO_2	1,93
0,319 H + 0,681 CO_2	1,54
0,689 O + 6,302 CO_2	0,929
0,561 O + 0,439 CO_2	0,857

Die Versuche zeigten, dass das Wärmeleitungsvermögen von Gasgemengen mit grosser Annäherung nach dem Gesetze der arithmetischen Mittel aus dem der Bestandtheile berechnet werden kann, wenn das Wärmeleitungsvermögen der beiden Bestandtheile nicht sehr von einander verschieden ist.

Dieses letzte Gesetz verwendete Plank[2]), um bei einer zweiten Arbeit das Wärmeleitungsvermögen des Stickoxydes zu berechnen, da es sich herausstellte, dass die zur Entwickelung dieses Gases dienende Methode (Einwirkung von Kupfer auf verdünnte Salpetersäure bei mässiger Wärme) stets nicht unerhebliche Mengen von Stickoxydul und Stickstoff (?) mit lieferte. Unter sorgfältiger Berücksichtigung der hierdurch erwachsenden Veränderungen des Wärmeleitungsvermögens ergab sich für reines:

---

[1]) J. Plank, Versuche über das Wärmeleitungsvermögen von Gasgemengen. Sitzungsber. der Wiener Akad. II. Abth., Bd. 32, Juliheft 1875.

[2]) J. Plank, Ueber das Wärmeleitungsvermögen von Stickstoff, Stickoxyd, Ammoniak und Leuchtgas. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 74 (1870), S. 215 bis 235.

	Relatives Wärmeleitungsvermögen
Stickoxyd	0,95
Stickstoff	0,99
Ammoniak	0,92

Eine Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens des Leuchtgases, welche bei dieser Gelegenheit mit ausgeführt wurde, ist zwar ohne wissenschaftliche Bedeutung, dürfte aber für gelegentliche Demonstrationsversuche im Auditorium nicht ohne Interesse sein. Plank fand für:

Leuchtgas : 2,67.

Mit verschiedenen Apparaten, welche in der Hauptsache mit den von Stefan construirten übereinstimmten, experimentirte Winkelmann[1]), und es gelang ihm, durch Benutzung mehrerer Apparate mit verschiedenen Dimensionen, den Einfluss der Strahlung zu eliminiren, der bei Stefan's Versuchen zwar sehr klein war, aber doch noch nicht vernachlässigt werden konnte. Die Grösse der Strahlung lässt sich nämlich dadurch ermitteln und ihr Einfluss aus den Endresultaten beseitigen, dass man den Satz zu Hülfe nimmt, dass die Grösse der Strahlung nur von dem strahlenden Körper abhängt und nicht von der Entfernung der ihn umgebenden Hülle. Beobachtet man daher die Abkühlung desselben cylindrischen Luftthermometers in zwei verschiedenen äusseren Cylindern, so lässt sich die Grösse der Strahlung durch Combination beider Beobachtungen ermitteln und aus der Rechnung schaffen.

Nennt man den Radius des inneren Cylinders r, jenen des äusseren R, die Höhe des inneren h und die des äusseren H, so ist der überall gleiche Abstand beider Cylinderflächen Δ:

$$\Delta = R - r$$

und somit:

$$H = h + 2 \, . \, (R - r).$$

Nimmt man zunächst an, der innere Cylinder habe die constante Temperatur τ^0, und der äussere Cylinder, welcher bei den Versuchen in ein Gemisch von Eis und Wasser getaucht wird, die constante Temperatur 0^0, so ist die Wärmemenge w, welche während der Zeiteinheit durch eine den beiden Cylinderflächen ähnliche und von der inneren überall gleichweit abstehende isothermische Cylinderfläche hindurchgeht, gleich:

$$w = - K \, . \, \{[h + 2 \, . \, (\varrho - r)] \, . \, 2\varrho\pi + 2\varrho^2\pi\} \cdot \frac{d\vartheta}{dr},$$

wenn ϱ den Radius dieses Cylinders und somit $[h + 2(\varrho - r)]$ seine Höhe und ϑ die constante Temperatur in dieser isothermischen Fläche bedeutet.

Integrirt man diese Gleichung und setzt für ϱ als Grenzen r und R und dem entsprechend für ϑ die Werthe θ^0 und 0^0 ein, so ergiebt sich:

[1]) Winkelmann, Ueber die Wärmeleitung der Gase. Pogg. Ann. Bd. 156, S. 497 bis 531.

$$w = K \cdot \frac{2\pi \cdot (h - 2r) \cdot \theta}{lognat \dfrac{R\,(r + h)}{r\,(3R + h - 2r}} .$$

Durch Strahlung wird aber in der Zeiteinheit von dem innneren auf den äusseren Cylinder eine Wärmemenge s übertragen, welche proportional der Temperaturdifferenz θ beider Cylinder ist, also:

$$s = \mathfrak{c} \cdot \theta \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 6)$$

wenn $\mathfrak{c}$ eine von den Dimensionen und der Beschaffenheit des inneren Cylinders abhängige Constante ist. Die vom inneren Cylinder in dem Zeitelemente dt abgegebene Wärmemenge ist (man sehe S. 153), sofern man unendlich kleine Grössen höherer Ordnung vernachlässigt, $P \cdot C_p \cdot d\vartheta$, wenn man in der Zeit dt die Temperatur des inneren Cylinders als constant, gleich θ ansieht. Diese Wärmemenge aber ist gleich:

$$(w + s) \cdot dt,$$

und man erhält somit die Gleichung:

$$- P \cdot C_p \cdot d\theta = \left\{ K \cdot \frac{2\pi\,(h - 2r)}{lognat \dfrac{R\,(r + h)}{r\,(3R + h - 2r)}} + \mathfrak{c} \right\} \cdot \theta \cdot dt.$$

Wenn man annimmt, dass zu Beginn des Versuches also für $t = 0$ die Temperatur des inneren Cylinders den Werth θ_0 und zur Zeit t den Werth θ besitzt, so ergiebt sich durch Integration:

$$\frac{P \cdot C_p}{2\pi} \cdot \frac{lognat\,\theta_0 - lognat\,\theta}{t} = K \cdot \frac{h - 2r}{lognat \dfrac{R \cdot (r + h)}{r \cdot (3R + h - 2r)}} + \frac{\mathfrak{c}}{2\pi} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 7)$$

Bezeichnet man die Abkühlungsgeschwindigkeit mit v:

$$\frac{lognat\,\theta_0 - lognat\,\theta}{t} = v \quad \ldots \ldots \ldots \quad 8)$$

so wird man, wenn man den inneren Cylinder in zwei ähnlichen äusseren Cylindern abkühlen lässt, eine Abkühlungsgeschwindigkeit v_1 finden, wenn der Radius des äusseren Cylinders R_1 und eine Abkühlungsgeschwindigkeit v_2, wenn der Radius des äusseren Cylinders R_2 ist. Man kann dann zwei der obigen Gl. 7) analoge aufstellen und aus diesen durch Subtraction $\mathfrak{c}$ eliminiren.

Man findet dann für K den Werth:

$$K = \frac{P \cdot C_p \cdot (v_1 - v_2)}{2\pi \cdot (h - 2r)} : \left\{ \frac{1}{lognat \dfrac{R_1 \cdot (r + h)}{r \cdot (3R_1 + h - 2r)}} - \frac{1}{lognat \dfrac{R_2 \cdot (r + h)}{r \cdot (3R_2 + h - 2r)}} \right\} \quad \ldots \ldots \quad 9)$$

Winkelmann experimentirte im Ganzen mit fünf Apparaten u[nd] fand das Wärmeleitungsvermögen der Luft durch Combination von Ve[r]suchen, die mit den ersten beiden Apparaten angestellt waren,

$$K = 0{,}0000532$$

und durch Versuche mit einem dritten und vierten Apparate:

$$K = 0{,}0000528.$$

Nach Anbringung einer Correction, welche sich wegen des zu lan[g]samen Ganges der Uhr nöthig machte, ergab sich schliesslich:

$$K = 0{,}0000525,$$

wobei Gramm, Secunde und Centimeter als Einheiten dienen.

Auch stellte Winkelmann noch mit einer Reihe anderer Gase Ve[r]suche an und erhielt folgende, für Temperaturen von 7⁰ bis 8⁰ C. gü[l]tige Werthe:

Wärmeleitungscoefficienten (bei 7⁰ bis 8⁰ C.).

	K	Relative Wärmeleitungscoeffic.
Luft	0,0000525	1
Wasserstoff	3324	6,33
Sumpfgas	647	1,23
Sauerstoff	563	1,07
Stickstoff	524	1,00
Kohlenoxyd	510	0,97
Stickoxyd	460	0,88
Aethylen	414	0,79
Stickoxydul	363	0,69
Kohlensäure	317	0,60

Aeusserst sorgfältige Untersuchungen über die Wärmeleitung [in] Gasen sind, in Anschluss an die schon oben (S. 102 bis 111) besproch[e]nen Reibungsversuche, von Kundt und Warburg[1]) angestellt worden.

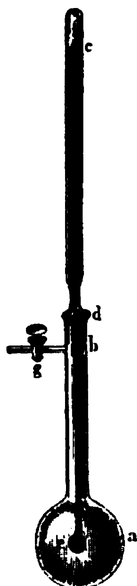
Sie bedienten sich bei ihren Versuchen theils kugelförmiger, th[eils] cylindrischer Glasgefässe, in welche Thermometer luftdicht eingese[tzt] werden konnten. Fig. 14 zeigt einen derartigen Apparat der erst[en] Art. *a* ist die kugelförmige Hülle, an diese ist ein cylindrisches Ro[hr]

---

[1]) Kundt und Warburg, Ueber Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase. Pogg. Ann. Bd. 156, S. 177 bis 211.

angeblasen, und in dieses Rohr ist bei d ein Thermometer sehr sorgfältig eingeschliffen. Der cylindrische Theil hat oben neben b einen seitlichen Ansatz mit einem Glashahn, durch welchen der Apparat mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung gesetzt werden kann.

Fig. 14.



Bei den Versuchen wurde der Apparat zunächst mit dem gut getrockneten Gase bis zum Drucke gefüllt, bei dem die Messung stattfinden sollte, und hierauf wurde die Verbindung mit der Luftpumpe durch den Hahn g abgesperrt. Alsdann wurde der Apparat in kochendes Wasser getaucht. Nachdem derselbe die constante Siedetemperatur angenommen hatte, wurde das ganze Gefäss mit schmelzendem Eise umgeben, und nun beobachtete man die Abkühlungszeit des Thermometers zwischen 60^0 und 20^0 C. von 5 zu 5^0 nach einer genau gehenden Secundenuhr.

Es zeigte sich, dass die Versuche genügend durch das empirische Abkühlungsgesetz:

$$dt = - d\vartheta \,.\, (\alpha \,.\, t + \beta \,.\, t^2) \quad . \; . \; . \quad 10)$$

dargestellt werden konnten, wenn t die Temperatur, ϑ die seit Beginn der Abkühlung verflossene Zeit, α und β Constante bedeuteten.

Hieraus folgt:

$$\vartheta = \frac{1}{\alpha \,.\, log\, e} \cdot log \left\{ \frac{1 + \frac{\beta}{\alpha} \cdot t}{1 + \frac{\beta}{\alpha} \cdot t_0} \cdot \frac{t_0}{t} \right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 11)$$

wenn für $\vartheta = 0$ die Temperatur $t = t_0$ ist:

Es zeigte sich auch hier, wie bei allen früher angeführten Versuchsreihen der übrigen Experimentatoren, dass der Einfluss der Luftströmungen unmerklich wurde, so wie der Druck weniger als $\frac{1}{20}$ des Atmosphärendruckes betrug.

Setzt man den Wasserwerth der Thermometerkugel gleich $\mathfrak{C}$ und die der Flächeneinheit in der Zeiteinheit durch Leitung entnommene Wärmemenge gleich:

$$\lambda_1 \,.\, t + \lambda_2 \,.\, t^2$$

und die in der Zeit 1 von der Fläche 1 durch Strahlung abgegebene Wärmemenge gleich:

$$\sigma_1 \,.\, t + \sigma_2 \,.\, t^2,$$

so besteht, wenn Strömungen ausgeschlossen sind, für die im Zeitelemente $d\vartheta$ beobachtete Abkühlung dt die Gleichung:

$$\mathfrak{C} \,.\, dt = - d\vartheta \,.\, 4 \pi r_1^2 \,.\, [(\sigma_1 + \lambda_1) \,.\, t + (\sigma_2 + \lambda_2) \,.\, t^2]$$

und hieraus:

$$dt = - d\vartheta \cdot \frac{4\pi \cdot r_1^2}{\mathfrak{C}} \cdot [(\sigma_1 + \lambda_1)\, t + P \cdot t^2] \quad . \; . \; . \quad 12)$$

vergleicht man dies mit der Formel 10), so ergiebt sich sofort:

$$\alpha = \frac{4\pi r_1^2}{\mathfrak{C}} \cdot (\sigma_1 + \lambda_1) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 13)$$

Hierin ist, so lange das Gesetz besteht, dass die Wärmeleitung unabhängig vom Drucke ist:

$$\lambda_1 = K_0 \cdot \frac{r_2}{(r_2 - r_1) \cdot r_1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 14)$$

Man erhält demnach für K_0 die Formel:

$$K_0 = \frac{\left(\alpha - \frac{4\pi r_1^2}{\mathfrak{C}} \cdot \sigma_1\right) \cdot \mathfrak{C} \cdot (r_2 - r_1)}{4 \cdot \pi \cdot r_1 \cdot r_2} \quad . \; . \; . \; . \quad 15)$$

Nimmt man nun an, dass für das beste Vacuum, welches von Kundt und Warburg erreicht worden ist, λ_1 gleich Null gesetzt werden darf, so könnte aus dem in diesem Falle beobachteten Werthe von α und dem bekannten Radius r_1 die Strahlungsconstante σ_1 bestimmt werden.

Bei dem besten Vacuum ergab sich:

$$\alpha = 0{,}00159;$$

ferner ist bei diesem Versuche der Wasserwerth $\mathfrak{C}$ des Thermometers:

$$\mathfrak{C} = 0{,}15663 \text{ g},$$

und r_1 der Radius der Thermometerkugel:

$$r_1 = 0{,}4609 \text{ cm}.$$

Wenn man annimmt, dass $\lambda_1 = 0$ ist, so ergiebt sich:

$$\sigma_1 = \frac{\alpha \cdot \mathfrak{C}}{4\pi r_1^2} = 0{,}00093.$$

Das Wärmeleitungsvermögen der Luft lässt sich aus folgenden Versuchen ableiten. Es ergab sich für Luft bei einem

Drucke von	$\alpha =$
19,5 mm	0,00366
9,0	376
4,0	368
0,5	363
	Mittel: 0,00368

und hiermit, wenn man sich des vorher gefundenen Werthes von σ_1 bedient,

$$K_0 = 0{,}000048.$$

Stefan fand bekanntlich $K_0 = 0{,}000055$,
Winkelmann $0{,}000053$.

Da bei den Versuchen von Kundt und Warburg der Wasserwerth $\mathfrak{C}$ des Thermometers nur sehr angenähert bestimmt war, so ist auf diese Differenz kein grosser Werth zu legen.

Bezeichnen wir durch α' den Werth von α für ein bestimmtes Gas, durch α'' für ein anderes und durch α_0 den für das beste Vacuum beobachteten Werth von α, so verhält sich, wie man durch Aufstellung zweier Formeln von der Form 15) und Division erhält:

$$\frac{K_0'}{K_0''} = \frac{\alpha' - \alpha_0}{\alpha'' - \alpha_0} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 16)$$

Die Beobachtungen ergaben:

für das beste Vacuum	$\alpha_0 = 0{,}00159$,	
für Kohlensäure bei 7,7 mm Druck	$\alpha = 0{,}00284$	im Mittel: 0,00283,
„ 1,6 mm „	$\alpha = 0{,}00282$	
für Luft (siehe vorige Seite)		im Mittel: 0,00368,
für Wasserstoff bei 15,4 mm Druck	$\alpha = 0{,}0167$	im Mittel: 0,0165.
„ 8,8 mm „	$\alpha = 0{,}0163$	

Hieraus findet man die relativen Wärmeleitungscoefficienten K' für

	K'
Luft	= 1
Wasserstoff[1]	= 6,53
Kohlensäure	= 0,59

Wir wollen nicht verschweigen, dass wir in Uebereinstimmung mit Kundt und Warburg nur den relativen Werthen einen Werth beilegen, nicht nur, weil die Grösse $\mathfrak{C}$ ungenau bestimmt war, sondern weil höchst wahrscheinlich auch im besten Vacuum noch ein nicht verschwindender Theil der Uebertragung von Wärme auf Rechnung von Leitung durch die letzten Spuren von Gas resp. durch Quecksilberdampf zu setzen ist. Wenn man aber somit höchst wahrscheinlich in α_0 zu viel abzieht, so wird dadurch vielmehr der absolute Werth als das Verhältniss zweier absoluten Werthe alterirt, zumal wenn die letzteren nicht sehr verschieden sind.

4. Versuche über die Abhängigkeit der Wärmeleitungsfähigkeit von der Gasdichte und der Temperatur.

Von allen Beobachtern ist übereinstimmend wahrgenommen worden, dass der Wärmeleitungscoefficient K so lange unabhängig vom Drucke

[1] Nach Anbringung einer Correction, auf deren Nothwendigkeit zuerst Winkelmann, Pogg. Ann. Bd. 157, S. 554, aufmerksam gemacht hat.

ist, als die mittlere Weglänge der Molecüle eine verschwindend kleine Grösse ist im Vergleich zu den Dimensionen der Versuchsapparate. Im Anfange freilich tritt diese Constanz nicht deutlich zu Tage, da bei den meisten der in neuerer Zeit angewendeten Versuchsmethoden der Einfluss der Strömungen erst verschwindet, wenn die Gasdichte wesentlich vermindert ist.

Am übersichtlichsten zur Beurtheilung dieser Frage sind einige Versuche von Winkelmann[1]). Bezeichnet v die Abkühlungsgeschwindigkeit, welche bekanntlich bei den nämlichen Apparaten, nach Formel 4), dem Wärmeleitungcoefficienten proportional ist, so fand sich z. B. bei Versuchen mit Luft:

Druck	$v \,.\, log\ e$
74 mm	0,000277
43	0,000260
13	0,000260
1	0,000259

Im Anfange wird durch die Strömungen noch eine erhebliche Wärmemenge mehr übergeführt. Bei abnehmendem Drucke verschwindet aber dieser Einfluss ganz und der Werth $v \,.\, log\ e$ wird constant. Auch die übrigen Gase zeigen ein gleiches Verhalten, und damit ist überzeugend dargethan, dass bis zum Drucke von 1 mm die Wärmeleitung der Gase vom Drucke unabhängig ist. Bei sehr niedrigem Drucke nimmt die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase merklich ab, besonders haben Kundt und Warburg bei ihren erstgenannten Untersuchungen[2]) diese Frage ausführlich erörtert. In nachfolgender Tabelle ist ϑ die Zeit in Secunden, welche ein Thermometer in einer kugelförmigen Hülle braucht, um von 60^0 auf 20^0 C. abzukühlen.

---

1) Man sehe a. a. O. Pogg. Ann. Bd. 156, S. 512,
2) Kundt und Warburg, Pogg. Ann. Bd. 156, S. 203.

Druck	ϑ	
	Luft	Kohlensäure
mm	Sec.	
9,3	363	—
4,0	369	—
1,2	364	—
Drei weitere Evacuirungen:		
Vacuum 1	444	—
Fünf weitere Evacuirungen:		
Vacuum 2	555	—
Sehr lange gepumpt:		
Vacuum 3	602	—
Bis 200⁰ erhitzt und wiederholt gepumpt:		
Vacuum 4	712	708

Um nachzuweisen, dass bei diesen besten Vacuis es fast allein die Strahlung sei, durch welche Wärme übertragen wird, setzten Kundt und Warburg das nämliche Thermometer in eine cylindrische und eine kugelförmige Hülle. Alsdann ergab sich bei Versuchen mit:

Wasserstoff.

Druck	Thermometer in kugelförmiger Hülle ϑ	Thermometer in cylindrischer Hülle ϑ
mm	Sec.	Sec.
760	60	25
154	66	25
8,8	68	30
bestes Vacuum 4	586	578
	Luft.	
760	171	114
148	234	114
9,5	270	116
0,5	280	154
bestes Vacuum 4	576	576
	Kohlensäure.	
bestes Vacuum 4	588	578

Die Abkühlungszeit ϑ, welche für mittlere Drucke beim Kugelapparate über doppelt so gross ist, als beim Cylinderapparat, unterscheidet sich bei den besten Vacuis nicht mehr merklich, mit welchem Gase der Apparat auch gefüllt war. Man kann daraus allerdings schliessen, dass in diesen Vacuis dem Thermometer die Wärme zum weitaus grössten Theile durch Strahlung entzogen worden ist; denn der Verlust durch Strahlung ist ja bekanntlich lediglich abhängig von der Beschaffenheit und Grösse des strahlenden Körpers, was bei der Leitung nicht der Fall ist.

Es zeigt sich gleichzeitig, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit eines Thermometers, es ist dies eine Grösse, welche mit grosser Schärfe gemessen werden kann, ein vorzügliches Reagens auf die Güte eines Vacuums ist [1]).

Die Abhängigkeit des Wärmeleitungsvermögens von der Temperatur hat in ausgedehnterer Weise nur Winkelmann [2]) untersucht, und auch seine Verfahrungsweise ist nicht ganz einwurfsfrei.

Seiner Untersuchungsmethode liegt nämlich die Voraussetzung zu Grunde, dass das Wärmeleitungsvermögen zweier verschiedener Gase in gleicher Weise sich mit der Temperatur ändere. Jedenfalls wird nach allen Erfahrungen, die man über Gase gesammelt hat, der Analogieschluss für statthaft erscheinen, dass diese Annahme zwar angenähert, aber nicht vollständig richtig ist.

Bei dieser Versuchsreihe verwendete Winkelmann, ähnlich wie vor ihm schon Kundt und Warburg, Glasapparate. Die Abkühlungsconstante, welche sich bei der Temperatur t ergiebt, möge für den Fall, dass der Apparat mit Luft gefüllt ist, mit $V_{l,\,t}$ bezeichnet werden, und wenn derselbe Apparat Wasserstoff enthält, mit $V_{w,\,t}$. Nennt man nun den Theil der Abkühlung, welcher im ersten Falle von der Leitung der Luft herrührt, l_t, beim Wasserstoff analog w_t, und den Theil, der von der Strahlung hervorgebracht wird, σ_t, so gelten die beiden Gleichungen:

$$V_{l,\,t} = l_t + \sigma_t$$
$$V_{w,\,t} = w_t + \sigma_t.$$

Ist nun bei einer anderen Temperatur τ die Leitungsgrösse für Luft $A\,.\,l_t$, so ist sie bei Wasserstoff unserer Annahme gemäss $A\,.\,w_t$, und es gelten die beiden weiteren Gleichungen:

$$V_{l,\,\tau} = A\,.\,l_t + \sigma_\tau,$$
$$V_{w,\,\tau} = A\,.\,w_t + \sigma_\tau,$$

und aus diesen vier Formeln ergiebt sich sofort:

$$A = \frac{V_{w,\,\tau} - V_{l,\,\tau}}{V_{w\,\,t} - V_{l,\,t}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 17)$$

[1]) Geschickten Mechanikern wird es vielleicht gelingen, unter Benutzung dieses Principes endlich ein Mittel zu finden, durch das man mit Sicherheit die Unveränderlichkeit des Vacuums der Normalbarometer prüfen kann.

[2]) Ueber die Wärmeleitung der Gase, zweiter Theil. Pogg. Ann. Bd. 157, S. 497 bis 555.

Auf diesem einfachen Wege kann man also das Verhältniss der Leitungsconstante für zwei Temperaturen t und τ bestimmen.

Die Beobachtungen wurden in folgender Weise angestellt:

Der mit dem betreffendem Gase gefüllte Apparat wurde in Eis gesenkt, und die Abkühlungszeit von 18 bis 8° von Grad zu Grad beobachtet. Hierauf wurde derselbe Apparat in ein Luftbad eingesenkt, bis zu einer Temperatur von 125° erwärmt, alsdann in ein Gefäss mit siedendem Wasser eingetaucht, und die Abkühlungszeit von 118 bis 108° ebenso wie früher von Grad zu Grad abgelesen.

Die Abkühlungsconstante v wurde auch hier nach der Formel:

$$v \, . \, log \; e = \frac{1}{\mathfrak{D}} \cdot log \left\{\frac{\tau_0 - \mathfrak{b}}{\tau_1 - \mathfrak{b}}\right\}$$

berechnet, in welcher $\mathfrak{b}$ die constante Temperatur der Hülle, τ_0 die Angabe des Thermometers zur Zeit 0 und τ_1 die Temperatur zur Zeit $\mathfrak{D}$ bezeichnet.

Da in jeder Beobachtungsreihe etwa zehn Ablesungen der Temperatur und der zu diesen gehörigen Zeiten vorliegen, so erhält man ebensoviele Werthe von v. Durch ein besonderes Verfahren, welches man in der Originalarbeit [1]) nachsehen möge, ist die Temperatur ermittelt, auf welche sich der Mittelwerth von v bezieht. Für uns genügt es, dass die beiden Werthe fast genau um 100° auseinander liegen.

Es ergaben sich nachstehende Werthe von $v \, . \, log \; e$:

	Temperatur 7,5°	Temperatur 109,0°
	$v \, . \, log \; e$	$v \, . \, log \; e$
für Kohlensäure	0,0003186	0,0006312
„ Luft	0,0004328	0,0007541
„ Wasserstoff	0,001934	0,002749

Combinirt man die Resultate für Luft und Wasserstoff nach Formel 17), so ergiebt sich:

$$A = 1{,}3289,$$

und wenn man die Zahlen für V von Kohlensäure und Wasserstoff zusammennimmt:

$$A = 1{,}3104.$$

Diese Zahlen bedürfen aber noch zweier nicht ganz unerheblicher Correctionen. Einmal nämlich enthält die sich abkühlende Thermometerkugel bei höheren Temperaturen nicht mehr das gleiche Quecksilbergewicht, wie bei niedrigen Temperaturen, weil bei höheren Wärmegraden ein Theil des Quecksilbers in die Thermometerröhre aufgestiegen ist, und dann entspricht der Abkühlung um einen Grad nicht bei allen Temperaturen dieselbe Wärmemenge, da die specifische Wärme des Quecksilbers bekanntlich mit steigender Temperatur zunimmt. Bringt man diese Cor-

[1]) Pogg. Ann. Bd. 157, S. 514.

rectionen an, so ergiebt sich als Mittel aus zahlreichen Versuchen mit drei verschiedenen Apparaten:

$A = 1,36$ für Luft und Wasserstoff zwischen 7,5 und 109°,
$A = 1,33$ für Kohlensäure und Wasserstoff zwischen 7,5 und 109°.

Stellt man die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur durch die Formel:

$$l_\tau = l_0 \, . \, (1 + \beta \, . \, \tau)$$

dar, so ist:

$$\beta = \frac{A - 1}{1 - A \, . \, \tau} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 18)$$

Hieraus ergiebt sich, dass für Luft und Wasserstoff:

$$\beta = 0,00365.$$

Da man nicht annehmen konnte, dass auch die Kohlensäure denselben Aenderungscoefficienten des Leitungsvermögens besitze, den man für Wasserstoff und Luft angenommen hatte, auch die Versuchsresultate unmittelbar dagegen sprachen, so musste hier ein anderer Weg zur Berechnung von β eingeschlagen werden.

Bezeichnet man mit $V_{k,\,t}$ resp. $V_{k,\,\tau}$ die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers in Kohlensäure und mit k_t resp. k_τ den von der Leitung herrührenden Theil derselben bei der Temperatur t resp. τ und den für Kohlensäure gültigen Aenderungscoefficienten mit C, so kann man von folgenden vier Gleichungen ausgehen (man sehe S. 164, Z. 8 v. u.):

$$V_{w,\,t} = w_t + s_t, \quad V_{w,\,\tau} = A \, . \, w_t + s_\tau$$
$$V_{k,\,t} = k_t + s_t, \quad V_{k,\,\tau} = C \, . \, k_t + s_\tau.$$

Hieraus kann C bestimmt werden, da das Verhältniss $\frac{w_t}{k_t} = m$, d. i. der relative Leitungscoefficient des Wasserstoffs im Vergleich zu Kohlensäure, bekannt ist.

Durch Subtraction der unter einander stehenden Gleichungen und Division der Resultate findet man:

$$\frac{V_{w,\,t} - V_{k,\,t}}{V_{w,\,\tau} - V_{k,\,\tau}} = \frac{w_t - k_t}{A \, . \, w_t - C \, . \, k_t},$$

und hieraus ergiebt sich:

$$C = A \, . \, m - \frac{V_{w,\,\tau} - V_{k,\,\tau}}{V_{w,\,t} - V_{k,\,t}} \, . \, (m - 1) \quad \ldots\ldots \quad 19)$$

Aus den oben mitgetheilten Zahlen und dem von Winkelmann für m gefundenen Werthe:

$$m = 10,485$$

ergiebt sich im Mittel:

$$C = 1,58 \text{ zwischen } 7,5^0 \text{ und } 108^0.$$

Damit aber findet man für Kohlensäure:

$$\beta = 0{,}0059,$$

also einen Werth, der wesentlich grösser ist, als der für Wasserstoff und Luft ermittelte.

Dem auf diese Weise gefundenen Werthe des Temperaturcoefficienten haftete aber noch ein Fehler an, welcher davon herrührte, dass die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Quecksilbers von der Temperatur nicht genau bekannt war.

Auf Grund einer besonderen Untersuchung, welche Winkelmann behufs Messung dieser Grösse anstellte[1]), zeigte sich, dass man auf erheblich kleinere Werthe für den Temperaturcoefficienten β geführt wurde, wenn man richtige Werthe für die specifische Wärme der Quecksilbers einführte.

Nach den neueren Messungen von Winkelmann[2]), welche sich auf eine grössere Zahl von Gasen und Dämpfen erstrecken, ergeben sich für die Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung schliesslich folgende Werthe:

	β
für Luft	= 0,00277
„ Wasserstoff	= 0,00277
„ Stickoxydul	= 0,00415
„ Wasserdampf	= 0,00439
„ Kohlensäure	= 0,00497
„ Schwefelkohlenstoffdampf	= 0,00572
„ Ammoniak	= 0,00513
„ Aethylen	= 0,00575
„ Alkoholdampf	= 0,00615
„ Aetherdampf	= 0,00701

Die Unsicherheit der Zahlen taxirt Winkelmann auf ungefähr 7 Procent des Endresultates.

Es ergiebt sich das überraschende Resultat, dass bei den permanenten Gasen Reibung und Wärmeleitung sehr nahe in gleicher Weise von der Temperatur abhängig sind. v. Obermayer erhielt z. B. für den Temperaturänderungscoefficienten der inneren Reibung (man sehe Bd. 2, I, D, 8, S. 120) bei:

Luft	= 0,00278
Wasserstoff	= 0,00257
Stickoxydul	= 0,00346
Kohlensäure	= 0,00481
Aethylen	= 0,00352

---

1) Winkelmann, Ueber die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Quecksilbers von der Temperatur. Pogg. Ann. Bd. 159, S. 152 bis 165. Er fand:

$$c_p = 0{,}03336 - 0{,}0000069 \,.\, t.$$

2) Winkelmann, Ueber die Wärmeleitung von Gasen und Dämpfen und die Abhängigkeit der specifischen Wärme derselben von der Temperatur. Pogg. Ann. Bd. 159, S. 177 bis 197.

Nur Aethylen (C_2H_4), ein Gas, dessen Molecül aus vielen Atomen besteht, zeigt eine erhebliche Abweichung.

Diese Thatsache hat übrigens ihren inneren Grund darin, dass man, wie wir später zeigen werden, berechtigt ist, den Wärmeleitungscoefficienten K (man sehe Gl. 61, S. 198):

$$K = a \, . \, \eta \, . \, c_v$$

zu setzen, worin a eine für alle Gase gleiche Constante, η der Coefficient der inneren Reibung und c_v die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen ist.

Insoweit also die specifische Wärme bei constantem Volumen eines Gases als unabhängig von der Temperatur angesehen werden kann, müssen die Coefficienten der Wärmeleitung und inneren Reibung sich in gleicher Weise mit der Temperatur ändern.

Durch eine Untersuchung von E. Wiedemann[1]) ist es höchst wahrscheinlich gemacht worden, dass die specifische Wärme der zweiatomigen Gase sehr nahe von der Temperatur unabhängig ist, und dieses Resultat findet insofern eine Bestätigung, als für die zweiatomigen Gase Luft und Wasserstoff die Temperaturänderungscoefficienten der inneren Reibung und der Wärmeleitung fast absolut gleich sind.

Bei anderen Gasen muss sich nothwendiger Weise der Aenderungscoefficient von K aus dem von η und c_v zusammensetzen, und auch dies könnte man durch die zur Verfügung stehenden Zahlen als bewiesen ansehen; da jedoch die Bestimmung von c_v mit sehr grossen Ungenauigkeiten behaftet ist, so kann auf eine solche Uebereinstimmung kein Gewicht gelegt werden.

5. Die Clausius'sche Theorie der Wärmeleitung in Gasen.

Während man bekanntlich in der Lage war, aus der kinetischen Gastheorie die Erscheinungen der inneren Reibung der Gase fast vollständig abzuleiten, ist dies mit der Wärmeleitung durchaus nicht in gleicher Weise der Fall. Den ersten Versuch derart hat Maxwell[2]) gemacht, doch hat er selbst späterhin diese seine ersten Entwickelungen wieder als fehlerhaft zurückgezogen. Ihm folgte Clausius[3]), welcher angeregt durch den früher erwähnten Einwurf, dass sich Wärmeunterschiede in Gasen fast momentan vollständig ausgleichen müssten, wenn die kinetische Gastheorie richtig wäre, zeigte, dass sich aus der dynamischen Gastheorie vielmehr für die Wärmeleitungscoefficienten Grössen ergeben,

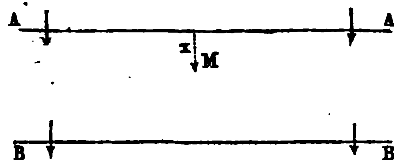
[1]) Pogg. Ann. Bd. 157, S. 1 bis 42.
[2]) Maxwell, Phil. Mag. 4. Serie. Bd. 19, S. 19 und Bd. XX, S. 21 (1860).
[3]) Clausius, Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper (1862). Abhandlungen. Bd. 2, S. 277 bis 326.

welche nicht wesentlich, wenigstens nicht hinsichtlich ihrer Grössenordnung von den experimentell gefundenen Werthen abweichen.

Noch später hat Maxwell[1]) auf Grund seiner zweiten Gastheorie, dass sich die Molecüle umgekehrt proportional der fünften Potenz ihrer Entfernung abstiessen, eine sehr vollständige Theorie der Wärmeleitung entwickelt, welche späterhin durch die inzwischen angestellten Versuche in überraschender Weise bestätigt zu werden schien. Diese Uebereinstimmung wurde jedoch hinfällig, als bald darauf durch Boltzmann[2]) gezeigt wurde, dass die Maxwell'schen Resultate durch einen Rechenfehler um $\frac{3}{2}$ zu klein ausgefallen waren. Das Verhältniss der Wärmeleitungscoefficienten aber wird sowohl nach der Clausius'schen als nach der Maxwell'schen Theorie für eine Anzahl von Gasen in guter Uebereinstimmung mit den Versuchsergebnissen gefunden. Der Hauptunterschied beider Theorien besteht auch bei dieser Erscheinungsgruppe wieder darin, dass Clausius findet, die Wärmeleitung nähme mit der $\frac{1}{2}$ Potenz der absoluten Temperatur zu, während sich bei Maxwell eine der ersten Potenz proportionale Zunahme ergiebt. Inzwischen hat endlich Boltzmann[3]) darauf aufmerksam gemacht, dass man die Wärmeleitungsconstante der Gase überhaupt auf theoretischem Wege ihrem absoluten Werthe nach nicht bestimmen kann, da man aus der Gastheorie ohne nähere Kenntniss der inneren Beschaffenheit der Molecüle nicht ermitteln kann, in welcher Weise sich die intramolecularen Bewegungen von Molecül zu Molecül fortpflanzen.

Es möge daher zunächst genügen, die einfachere Clausius'sche Theorie der Wärmeleitung an dieser Stelle zu reproduciren. Wir wollen zuerst durch Betrachtung eines sehr einfachen Falles versuchen, eine Vorstellung von dem Mechanismus zu geben, durch welchen in Gasen die Uebertragung der Wärme von Schicht zu Schicht stattfindet. Wir betrachten zu diesem Zwecke eine dem Einflusse der Schwerkraft nicht unterworfene Gasmasse, welche zwischen zwei unendlich grossen parallelen Ebenen AA und BB eingeschlossen ist, die auf verschiedener Temperatur erhalten werden (man sehe Fig. 15). Nach einiger Zeit wird sich alsdann in der Gasmasse ein stationärer Zustand hergestellt haben, derart, dass die in jedem beliebigen Punkte M

Fig. 15.



1) Maxwell, Phil. Mag. 4. Serie. Bd. 35, S. 216 (1868).

2) Boltzmann, Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolecülen. Bericht der Wiener Akademie. Bd. 56, S. 390 (1872).

3) Boltzmann, Bemerkungen über die Wärmeleitung der Gase. Pogg. Ann. Bd. 157, S. 457 bis 469 (1876).

stattfindende constante Temperatur lediglich eine Function des Abstandes x von der wärmeren der beiden Ebenen, von AA ist. Alsdann wird die Temperatur der Schichten mit wachsendem x abnehmen. Auch wollen wir in unserer Betrachtung von innerer Strahlung von Molecül zu Molecül absehen und nur den Theil der Fortpflanzung der Wärme in Betracht ziehen, welcher von den Bewegungen der Molecüle der Gasmasse herrührt. Wir nehmen also an, dass die Erwärmung der Gasschichten davon herrührt, dass die Molecüle der wärmeren Schichten zum Theil in die der kälteren eindringen und durch Zusammenstösse mit den dort befindlichen Molecülen die Wärme in die kälteren Schichten übertragen. Die Molecüle der wärmeren festen Wand AA befinden sich in einem Schwingungszustande, derart, dass die Gasmolecüle, welche an dieselbe stossen, mit Geschwindigkeiten reflectirt werden, deren Mittelwerth der Temperatur dieser Wand entpricht. Diese Molecüle begegnen nun ihrerseits anderen Molecülen, deren Geschwindigkeit im Mittel geringer ist, und übertragen einen Theil ihrer Geschwindigkeit auf diese. Diese Molecüle übertragen nun wiederum einen Theil ihrer Geschwindigkeit in die nachfolgende Schicht u. s. f., bis schliesslich zu denjenigen Molecülen, welche sich in unmittelbarer Nähe der kälteren Wand BB befinden und dort durch einen Vorgang auf der constanten Temperatur der kälteren Wand erhalten werden, welcher dem ganz gleich ist, der an der heissen Wand stattfand.

Wenn ein stationärer Zustand in der Gasschicht eingetreten ist, muss dieser Zustand folgenden Bedingungen entsprechen:

Wenn wir uns in einer zu beiden Wänden AA und BB parallelen Ebene eine Flächeneinheit durch irgend eine geschlossene Curve abgegrenzt denken, so ist es nöthig, dass gleichviel Molecüle nach der Seite der positiven x hin als in entgegengesetzter Richtung durch dieses Flächenstück hindurchgehen. Es darf demnach an keiner Stelle des Raumes eine Strömung des Gases stattfinden.

Es ist ferner für den stationären Zustand nöthig, dass der auf die Flächeneinheit ausgeübte Druck des Gases an jeder Stelle des Raumes der nämliche sei.

Die nach der einen Seite des Raumes durch das betrachtete Flächenstück hindurchgehende Anzahl von Molecülen ist zwar gleich derjenigen, welche nach dem anderen Theile des Raumes hin durch das Flächenstück gelangt, aber die lebendigen Kräfte dieser Molecüle sind nicht gleich, die Summe der lebendigen Kräfte der Molecüle, welche sich in den Theil des Raumes begeben, nach welchem hin die x wachsen, wird grösser sein, als die in entgegengesetzter Richtung transportirten. Im stationären Zustande aber muss in allen zu AA und BB parallelen Ebenen dieser Ueberschuss ein constante Zahl sein. Wäre dies nicht der Fall, so würde die kinetische Energie, welche in einem Cylinder vorhanden wäre, dessen Endfläche AA und BB parallel wäre, nicht constant sein können, dann

aber würde auch der Zustand des Gases mit der Zeit veränderlich, also nicht stationär sein.

In kurzen Worten kann man diese drei Grundbedingungen des stationären Zustandes folgendermaassen zusammenfassen:

1) Die Massen der Molecüle, welche in einer gegebenen Zeit durch eine in einer beliebigen Parallelebene zu AA gelegenen Flächeneinheit in die zu beiden Seiten der Ebene gelegenen Raumtheile hindurchgehen, compensiren sich vollständig.

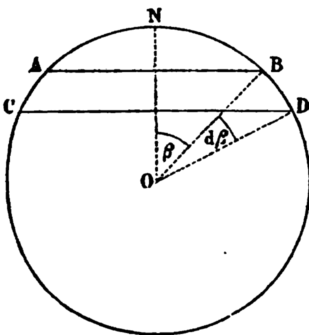
2) Der Druck auf alle solche Flächen ist in allen Schichten derselbe.

3) Der durch diese Flächen hindurchfliessende Wärmestrom ist überall gleich, oder der Ueberschuss der lebendigen Kräfte, welche nach entgegengesetzten Richtungen durch eine solche Flächeneinheit hindurchgehen, ist ebenfalls in allen Schichten gleich.

Man kann nunmehr diesen drei Bedingungen auch sehr leicht einen analytischen Ausdruck geben.

Um dies mit der ersten Bedingung vorzunehmen, betrachten wir einen Cylinder, dessen Grundfläche parallel der Basis AA und gleich der Flächeneinheit und dessen unendlich kleine Höhe dx ist. Das Volumen dieses Cylinders ist alsdann dx. Bezeichnet nun N die Anzahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Gasmolecüle, so ist $N \, . \, dx$ die Zahl der in dem betrachteten Cylinder eingeschlossenen Molecüle. Diese Molecüle besitzen, wie wir dies schon oft angenommen haben, die verschiedensten Geschwindigkeiten. Als Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten wird man am besten das Maxwell'sche (man sehe S. 68) als gültig voraussetzen. Denkt man sich nun durch einen Punkt O des Raumes Parallele zu allen Richtungen gezogen, welche die Geschwindigkeiten der Molecüle in einem gegebenen Augenblicke besitzen und betrachtet diejenigen, welche mit der auf der Grundfläche unseres Cylinders normalen Geraden ON (man sehe Fig. 16) Winkel einschliessen, welche zwischen β und $\beta + d\beta$ liegen, so verhält sich die Anzahl der sich in diesen Richtungen bewegenden Molecüle zur Gesammtzahl, wie die Oberfläche der Kugelzone, welche zwischen den Oeffnungswinkeln β und $\beta + d\beta$ liegt, zur gesammten Kugeloberfläche. Dieses Verhältniss aber ist (wie wir schon früher öfter, so z. B. S. 54 und 55, gezeigt haben):

Fig. 16.



$$\frac{1}{2} \sin \beta \, . \, d\beta.$$

Kommen wir nun aber überein, den Winkel β durch seinen nega-tiven Cosinus μ zu definiren, bezeichnen wir also:

$$-\cos\beta = \mu,$$

so ist:

$$\frac{1}{2}\sin\beta\,.\,d\beta = \frac{1}{2}\cdot d\mu.$$

Demnach ist $\frac{1}{2}\cdot d\mu$ der Bruchtheil der Anzahl aller Molecüle, deren Geschwindigkeit mit den Normalen ON Winkel bilden, deren Cosinus zwischen der Grenze $-\mu$ und $-(\mu + d\mu)$ enthalten sind.

Die Anzahl Molecüle, welche im unendlich kleinen Cylinder Geschwindigkeiten besitzen, deren Richtung gegen die X-Axe durch μ definirt ist, beträgt demnach:

$$\frac{1}{2}N\,.\,dx\,.\,d\mu.$$

In Wirklichkeit ist aber die Vertheilung der Geschwindigkeiten keine durchaus unregelmässige. Die Anzahl Molecüle, deren Richtung durch μ definirt wird, kann demnach nicht unmittelbar selbst $\frac{1}{2}N.dx.d\mu$ sein, sondern wir werden diesen Werth mit einer Function A von μ multipliciren müssen, welcher je nach dem Abstande der unendlich dünnen Schicht, die wir betrachten, verschiedene Grössen haben wird. Die Anzahl der Molecüle, welche die durch μ charakterisirte Richtung besitzen, wird demnach:

$$\frac{1}{2}\cdot A\,.\,N\,.\,dx\,.\,d\mu$$

sein und die Bestimmung der Function A gehört zu den wichtigsten Punkten, auf denen die Lösung des Problems beruht.

Setzt man voraus, alle Molecüle besässen die gleiche Geschwindigkeit V, so ist der Weg, den die Molecüle, deren Richtung der Grösse μ entspricht, im Inneren des Cylinders zurücklegen, gleich $\frac{dx}{\mu}$, und die Zeit, welche zur Zurücklegung dieses Weges nöthig ist, beträgt $\frac{dx}{\mu\,.\,V}$. Betrachten wir nun die sämmtlichen, im unendlich dünnen Cylinder enthaltenen Molecüle zur Zeit t, so findet sich zu einem Zeitpunkte $t + \frac{dx}{\mu.V}$ von den μ Molecülen[1]) nicht ein einziges mehr in dem Cylinder. Da der Zustand stationär ist, so muss eine gleiche Anzahl der μ Molecüle in

[1]) Anstatt den etwas weitschweifigen Ausdruck zu gebrauchen: „die Molecüle, deren Geschwindigkeit durch μ charakterisirt ist“, werden wir der Kürze wegen häufig „die μ Molecüle“ schreiben.

den Cylinder wieder eingetreten sein. In einem Zeitpunkte $t + n \cdot \frac{dx}{\mu . V}$ werden die im Cylinder enthaltenen μ Molecüle n mal erneuert worden sein.

Betrachten wir einen Zeitraum θ, so werden während des Ablaufes desselben die μ Molecüle

$$\frac{\theta}{\frac{dx}{\mu . V}}$$

mal im Cylinder erneuert werden. Die Zahl der Erneuerungen multiplicirt mit der Anzahl der gleichzeitig im Cylinder enthaltenen μ Molecüle giebt die Anzahl μ Molecüle, welche in der Zeit θ durch die Grundfläche des Cylinders hindurchgehen. In der Zeiteinheit ist diese Zahl der Erneuerungen im Cylinder:

$$\frac{1}{\frac{dx}{\mu . V}};$$

mithin ist die Anzahl der μ Molecüle, welche durch die Einheit der Grundfläche in der Zeiteinheit austreten, gleich:

$$\frac{1}{2} \cdot A . N . V . \mu . d\mu,$$

sofern wir voraussetzen, dass alle Molecüle die gleiche Geschwindigkeit V besitzen.

Da aber in Wirklichkeit, wie wir wissen, nicht alle Molecüle eine gleiche Geschwindigkeit V besitzen, sondern im Gegentheil sehr verschiedene Geschwindigkeiten vorkommen können, so wird V durch die mittlere Geschwindigkeit, die wir mit $\overline{V}$ bezeichnen wollen, zu ersetzen sein.

Multiplicirt man nun aber diese Anzahl mit m, mit der Masse jedes Moleculs, so repräsentirt das Product:

$$\frac{1}{2} m . A . N . \overline{V} . \mu . d\mu$$

die Masse der Molecüle, welche in der durch μ definirten Richtung in der Zeiteinheit durch ein Flächenelement, welches den beiden begrenzenden Wänden parallel ist, hindurchgehen. Bildet man nunmehr die Summe über alle Richtungsunterschiede, welche zwischen den Geschwindigkeiten der Molecüle und der Richtung der wachsenden x vorkommen können, so muss, da unserer ersten Annahme gemäss im stationären Zustande der Austausch der Molecüle durch jede Ebene sich compensirt, diese Summe gleich Null sein, und wir erhalten die Gleichung:

$$\frac{1}{2} \cdot m . N . \int_{-1}^{+1} A . \overline{V} . \mu . d\mu = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 20)$$

Die Integration ist zwischen den Grenzen $+1$ bis -1 ausgeführt weil dann der Cosinus μ für alle Richtungsunterschiede zwischen 0 und 180° gebildet worden ist, d. h. für alle Winkel, die überhaupt vorkommen können. Die Grösse N ist vor das Integrationszeichen gesetzt worden, da N unabhängig von μ und lediglich eine Function von x ist. Die Grössen A dagegen und $\overline{V}$ sind gleichzeitig Function von x und von μ.

Wir wenden uns nun zur zweiten Bedingung, welche erfüllt sein muss, damit der Zustand des Gases ein stationärer ist, nämlich dass dass der Druck des Gases auf jede beiden Begrenzungsebenen parallele Flächeneinheit gleich sein muss, welchen Werth sie auch an der betreffenden Stelle besitzen mag. Eine mathematische Form für den Druck auf die Flächeneinheit findet man, wenn man die auf die betrachtete Flächeneinheit normalen Geschwindigkeitscomponenten der Molecüle bildet und die hierauf bezüglichen Bewegungsgrössen verdoppelt.

Die Anzahl Molecüle, welche die Flächeneinheit in der Zeiteinheit parallel der durch μ und $\mu + d\mu$ definirten Richtungen treffen, ist:

$$\frac{1}{2} N \,.\, A \,.\, \overline{V} \,.\, \mu \,.\, d\mu.$$

Die Bewegungsgrösse, welche jedem Molecüle ertheilt werden muss, um es mit entgegengesetzter normaler Geschwindigkeitscomponente zu reflectiren, erhält man, wenn man für jedes Molecül die Grösse $2 \,.\, V \,.\, m \,.$ bildet. Setzt man der Einfachheit wegen voraus, alle Molecüle hätten die gleiche Geschwindigkeit, so ergiebt sich für den Druck, den die μ Molecüle ausüben, die Grösse:

$$\frac{1}{2} N \,.\, A \,.\, V \,.\, \mu \,.\, d\mu \,.\, 2 \,.\, m \,.\, V \,.\, \mu,$$

und dies ist gleich:

$$m \,.\, N \,.\, A \,.\, V^2 \,.\, \mu^2 \,.\, d\mu.$$

Setzt man die Geschwindigkeiten nicht als gleich voraus, so würde man den Ausdruck:

$$m \,.\, N \,.\, A \,.\, \overline{V^2} \,.\, \mu^2 \,.\, d\mu$$

erhalten.

Die Bedingung, dass der Gesammtdruck aller Molecüle auf die Flächeneinheit constant sei, wird alsdann ausgedrückt durch die Gleichung

$$m \,.\, N \,.\int_{-1}^{0} A \,.\, \overline{V^2} \,.\, \mu^2 \,.\, d\mu = const. \quad \ldots\ldots \quad 21)$$

Die Grenzen für μ beziehen sich nur auf einen Richtungsunterschied von 0 bis 90° zwischen den Geschwindigkeiten und der Richtung der wachsenden x, weil man, um von einem Drucke reden zu könen, sich doch immer die betrachtete Flächeneinheit als Begrenzung der Gasmasse den-

ken muss, mithin bloss die von einer Seite kommenden Molecüle berücksichtigen darf.

Schliesslich bleibt es uns noch übrig, die dritte Bedingung des stationären Zustandes in eine mathematische Form zu bringen, dass der Ueberschuss der Wärmemenge, welche in Richtung der wachsenden x durch eine Flächeneinheit hindurchgeht, über die Wärmemenge, welche in entgegengesetzter Richtung hindurchfliesst, in jeder zu den Bewegungsebenen parallelen Flächeneinheit constant und unabhängig von x ist.

Die Wärmemenge, welche in einem bestimmten Sinne durch eine Fläche hindurchgeht, ist gleich der lebendigen Kraft der Molecüle, welche in diesem Sinne der Bewegungsrichtungen die Fläche durchdringen. Nimmt man zunächst an, alle Molecüle besässen die gleiche Geschwindigkeit V, so ist die Anzahl der μ Molecüle, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurchgehen:

$$\frac{1}{2} \cdot N \,.\, A \,.\, V \,.\, \mu \,.\, d\mu.$$

Die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung ist:

$$\frac{1}{2}\, m \,.\, V^2.$$

Wir haben nun aber schon früher gesehen, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung die kinetische Energie der Molecüle nicht allein ausmacht, sondern dass auch die kinetische Energie der Rotationsbewegungen der Molecüle, der intramolecularen Bewegungen und der Bewegung des Aethers mit in Betracht zu ziehen ist. Die auf die fortschreitende Bewegung eines Molecüles bezügliche Quantität kinetischer Energie:

$$\frac{1}{2}\, m \,.\, V^2$$

kann daher nicht durch eine Fläche hindurchgehen, ohne dass nicht gleichzeitig auch eine gewisse Quantität kinetischer Energie der übrigen oben genannten Bewegungen mit hindurchgeführt würde. Nun nimmt aber bekanntlich Clausius an (man sehe dieses Buch Bd. 2, S. 36), dass alle diese Grössen zur ersten in einem für jedes Gas constanten Verhältnisse stehen. Man kann demnach die Gesammtmenge kinetischer Energie, oder die entsprechende Wärmemenge, welche durch ein Molecül durch die Fläche hindurchgeführt wird, mit:

$$k \cdot \frac{1}{2} \cdot m \,.\, V^2$$

bezeichnen. Alle Molecüle, welche in den durch μ und $\mu + d\mu$ definirten Richtungen durch die Flächeneinheit hindurchgehen, vermitteln demnach die Ueberführung einer Wärmemenge, welche (in Arbeitsmaass ausgedrückt) gleich:

$$\frac{1}{4} \cdot k \,.\, m \,.\, A \,.\, N \,.\, V^3 \,.\, \mu \,.\, d\mu$$

ist.

Sieht man ab von der lediglich der Uebersichtlichkeit wegen angenommenen Voraussetzung, dass die Geschwindigkeiten aller Molecüle gleich seien, so hat man den Ausdruck $\frac{1}{2} N \,.\, A \,.\, \overline{V} \,.\, \mu \,.\, d\mu$ mit der übertragenen kinetischen Energie $k \cdot \frac{1}{2} m \,.\, \overline{V^2}$ zu multipliciren und erhält:

$$\frac{1}{4} \cdot k \,.\, m \,.\, N \,.\, A \,.\, \overline{V} \,.\, \overline{V^2} \,.\, \mu \,.\, d\mu.$$

Da der im Sinne der wachsenden x übertragene Ueberschuss an kinetischer Energie berechnet werden soll, so müssen alle Richtungen μ berücksichtigt werden, welche vorkommen können, d. h. man muss über alle Winkel von 0 bis 180° integriren, oder nach μ von $+1$ bis -1. Hiernach gestaltet sich die Gleichung für die dritte Bedingung des stationären Zustandes folgendermaassen:

$$\frac{1}{4} k \,.\, m \,.\, N \,.\int_{-1}^{+1} A \,.\, \overline{V} \,.\, \overline{V^2} \,.\, \mu \,.\, d\mu = const. \quad . \; . \; . \quad 22)$$

Setzt man von nun an abkürzungsweise:

$$\left.\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} m \,.\, N \,.\int_{-1}^{+1} A \,.\, \overline{V} \,.\, \mu \,.\, d\mu \\ F &= \frac{1}{2} m \,.\, N \,.\int_{-1}^{0} A \,.\, \overline{V^2} \,.\, \mu^2 \,.\, d\mu \\ G &= \frac{1}{4} k \,.\, m \,.\, N \,.\int_{-1}^{+1} A \,.\, \overline{V^2} \,.\, \overline{V} \,.\, \mu \,.\, d\mu \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \quad 23)$$

so nehmen die drei Bedingungsgleichungen des stationären Zustandes die Form an:

$$\left.\begin{aligned} E &= 0 \\ F &= const. \\ G &= const. \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 24)$$

Die Aufgabe, um deren Lösung es sich nunmehr handelt, ist die: A als Function von μ zu bestimmen, und ebenso $\overline{V}$ und $\overline{V^2}$, die uns schon von früher her bekannt sind, durch die gegebene Grösse auszudrücken.

6. Ueber den Zustand der von einer unendlich dünnen Schicht ausgesendeten Molecüle.

Wir bestimmen nunmehr den Zustand derjenigen Molecüle, welche von einer unendlich dünnen Schicht ausgesendet werden.

Diese Schicht möge von zwei den Begrenzungsebenen parallelen Ebenen eingeschlossen sein, welche um x und $x + dx$ von der wärmeren Wand abstehen. Die Temperatur, welche in der Richtung der wachsenden x abnimmt, soll sich durchaus stetig mit x ändern. Wir betrachten einestheils den Zustand der in dieser Schicht befindlichen Molecüle und anderentheils die Aenderungen, welche die Geschwindigkeit und Richtung eines Molecüles bei dem Durchgange durch diese Schicht erfahren kann. Wir betrachten zunächst nur diejenigen wenigen Molecüle, welche mit anderen zusammentreffen und nennen sie „die von der Schicht ausgesendeten", da sie durch diese hindurchgegangen sein würden, wenn der Zusammenstoss nicht erfolgt wäre.

Bei einem Zusammenstosse zweier Molecüle können mehrere Fälle eintreten. Besitzen beide Molecüle gleiche und entgegengesetzt gerichtete Geschwindigkeiten und ist ausserdem der Stoss ein centraler, so tauschen die Molecüle bekanntlich lediglich ihre Geschwindigkeiten. Dies ist jedoch ein ausserordentlich seltener Fall; die Wahrscheinlichkeit für einen excentrischen Stoss ist unvergleichlich grösser. Man kann zeigen, dass zwar auch dann die Geschwindigkeiten vor und nach dem Stosse noch dieselben sind, diese behalten aber in diesen Fällen ihre ursprüngliche Richtung nicht mehr bei, sondern bilden mit dieser Winkel, welche von der Art und Weise abhängen, in welcher der Stoss erfolgt ist. Der Winkel, den die Bewegungsrichtungen nach dem Stosse einschliessen, ist eine Function des Abstandes der beiden parallelen Geschwindigkeiten der Centra. Bei einem Systeme, wie es in Wirklichkeit vorkommt, sind die Geschwindigkeiten nach dem Stosse allen möglichen Richtungen parallel. Im thatsächlich vorkommenden Falle ist ja auch der excentrische Stoss mit gleichen und entgegengesetzt gerichteten Geschwindigkeiten nur ein äusserst selten vorkommender specieller, aber man kann den allgemeinen Fall auf diesen zurückführen.

Es mögen x, y, z und x', y', z' Functionen der Zeit sein, welche die Coordinaten der Centra zweier Molecüle darstellen. Man kann nun die Abscisse des Centrums des ersten Molecüles durch:

$$\frac{x + x'}{2} + \frac{x - x'}{2}$$

und die des anderen durch:

$$\frac{x + x'}{2} - \frac{x - x'}{2}$$

ersetzen und analog die übrigen Coordinaten, d. h. eigentlich nichts anderes, als: wir stellen die Coordinaten beider Molecüle dar durch die Coordinaten ihres Schwerpunktes, vermehrt um gleiche aber entgegengesetzte Coordinaten. Differentiirt man, so ergiebt sich für die Geschwindigkeiten unmittelbar das Nämliche, was wir von den Coordinaten bemerkt haben. Nach einem bekannten Satze der Mechanik kann aber die Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung des Schwerpunktes zweier Körper durch deren Zusammenstoss nicht geändert werden. Man braucht also, um die Wirkung des Stosses zu erhalten, die Bewegung des Schwerpunktes, welche durch den Stoss nicht geändert wird, nur mit der des excentrischen Stosses mit gleichen aber entgegengesetzten Geschwindigkeiten zusammenzusetzen. Treffen sich in ähnlicher Weise sehr viele Molecüle, so erhält man ein neues System, in welchem die Geschwindigkeiten wie im ursprünglichen Zustande alle möglichen Bewegungsrichtungen besitzen. Im Allgemeinen kommen nun in dem von uns betrachteten Falle zwei Molecüle, welche sich mit beliebig gerichteten Geschwindigkeiten treffen, von den beiden verschiedenen Seiten der Schicht her; die Molecüle, welche von der heisseren Seite herkommen, besitzen im Allgemeinen eine grössere mittlere Geschwindigkeit als die, welche von der kälteren kommen. Man hat demnach in der unendlich dünnen Schicht eine grosse Anzahl solcher Molecüle, derart, dass die, welche von der einen Seite kommen, eine etwas grössere Geschwindigkeit besitzen, als die, welche von der anderen kommen. Das System der von der Schicht ausgesendeten Molecüle besitzt demnach Geschwindigkeiten, welche man dadurch darstellen kann, dass man zu den nach allen möglichen Seiten hin gerichteten gleichen Geschwindigkeiten der Molecüle den Mittelwerth der Geschwindigkeit des Schwerpunktes hinzufügt. Diese letzte Geschwindigkeit ist zur Schicht normal und ihrem absoluten Werthe nach sehr klein. Man kann demnach an Stelle des wirklich vorhandenen Systems ein System betrachten, in welchem alle Molecüle gleiche, aber nach allen möglichen Seiten hin gerichtete Geschwindigkeiten besitzen und diesem ganzen fingirten Systeme eine kleine zur Wand normale, also der positiven X-Axe parallele Geschwindigkeit ertheilen.

Es möge $\mathfrak{A}$ den absoluten Werth der bei allen Molecülen gleichen Geschwindigkeit bezeichnen; λ sei der negative Cosinus des Winkels, den die Bewegungsrichtung eines gegebenen Molecüles mit der positiven X-Axe einschliesst. Dann bezeichnet bekanntlich (man sehe die Entwickelung auf Seite 171, letzte Zeile) $\frac{1}{2} \cdot d\lambda$ das Verhältniss der Anzahl Molecüle, deren Bewegungsrichtung durch λ definirt ist, zur gesammten Molecülzahl. Bezeichnet ferner U die Geschwindigkeit eines Molecüles in dem wirklich vorhandenen, nicht im fingirten Systeme und definirt μ analog wie vorher λ dessen Bewegungsrichtung, so entsteht U durch Zusammensetzung der nach der Richtung λ gehenden Geschwindigkeit $\mathfrak{A}$ mit einer kleinen Geschwindigkeit, welche parallel der positiven X-Axe ist.

M und *M'* mögen zwei Molecüle sein, welche sich im Inneren der Schicht in einem Punkte *P* treffen. Diese beiden Molecüle wandern ungestört bis zu dem Augenblicke des Stosses und durchlaufen Wege, welche von der Grössenordnung der mittleren Weglänge sind, und das ist, wie wir von früher her wissen, eine sehr kleine Grösse. Es sind *M* und *M'* demnach zwei Molecüle, welche von zwei Schichten ausgegangen sind, die der von uns betrachteten sehr nahe benachbart sind. Die Geschwindigkeit des Schwerpunktes beider Molecüle ist von derselben Grössenordnung, wie die Differenz der mittleren Geschwindigkeiten beider Molecüle, d. h. von derselben Grössenordnung, wie die mittlere Weglänge. Bezeichnen wir nun mit p eine endliche Grösse, welche Function der Temperatur ist, und mit ε die mittlere Weglänge eines Molecüles zwischen zwei auf einander folgenden Zusammenstössen in einem bestimmten Zustande des Gases, so können wir mit $p \,.\, \varepsilon$ die kleine Geschwindigkeit des Schwerpunktes parallel der x-Axe bezeichnen. Mit der Bestimmung von p werden wir uns noch weiterhin zu beschäftigen haben. Es ist ε eigentlich die mittlere Weglänge im wirklich vorhandenen Zustande des Gases, wir wollen jedoch im Folgenden immer unter ε die mittlere Weglänge des Gases im Normalzustande des Gases (0^0, 760 mm Druck) verstehen, weil diese Vereinfachung keinen wesentlichen Fehler herbeiführt.

Die Geschwindigkeit U, deren Richtung μ ist, kann als Resultante der Geschwindigkeit $\mathfrak{A}$, deren Richtung durch λ definirt ist, und der kleinen Geschwindigkeit $p \,.\, \varepsilon$ angesehen werden, welche der X-Axe parallel ist.

Alsdann bestehen zwei Gleichungen:

$$U \,.\, \mu = p \,.\, \varepsilon + \mathfrak{A} \,.\, \lambda \quad \ldots\ldots\ldots \quad 25)$$

und:

$$U^2 = \mathfrak{A}^2 + 2\,\mathfrak{A} \,.\, p \,.\, \varepsilon \,.\, \lambda + p^2 \,.\, \varepsilon^2 \quad \ldots\ldots \quad 26)$$

Durch diese beiden Gleichungen werden die Geschwindigkeiten der von der Schicht ausgesendeten Molecüle für jedes beliebige μ bestimmt, wenn man λ willkürlich annimmt und die Grössen $\mathfrak{A}$ und p bekannt sind; die zweite Gleichung giebt den absoluten Werth der Geschwindigkeit der in einer Richtung μ ausgesendeten Molecüle, während die erste Gleichung diese Richtung μ bestimmt.

Setzt man für $\mathfrak{A} \,.\, \lambda$ den aus der Gleichung 25) folgenden Werth in 26) ein, so erhält man für den absoluten Werth der Geschwindigkeit U die Gleichung:

$$U^2 = \mathfrak{A}^2 - p^2 \,.\, \varepsilon^2 + 2p \,.\, \varepsilon \,.\, U \,.\, \mu \quad \ldots\ldots \quad 27)$$

Zunächst betrachten wir den Fall, dass $\mu = 0$ ist, d. h. wir betrachten die Molecüle, welche sich nach dem Stosse normal zur X-Axe, mithin parallel den Begrenzungsebenen der Schicht bewegen. Die Geschwindigkeit derselben wollen wir mit u bezeichnen, also:

$$U_{\mu = 0} = u$$

setzen. Alsdann ist:

$$u^2 = \mathfrak{A}^2 - p^2 \,.\, \varepsilon^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 28)$$

und demnach, wenn wir von diesem Werthe in 27) Gebrauch machen:

$$U^2 = u^2 + 2 . p . \varepsilon . U . \mu.$$

Löst man diese Gleichung zweiten Grades nach U auf und entwickelt die rechtsstehende Wurzel nach aufsteigenden Potenzen von ε, so ergiebt sich:

$$U = u + p . \mu . \varepsilon + \frac{1}{2} \frac{p^2}{u} \cdot \mu^2 . \varepsilon^2 + \ldots \ldots \quad 29)$$

Von weiteren Gliedern, als den hierstehenden, kann man absehen, da ε eine so kleine Grösse ist, dass man Producte, welche höhere Potenzen von ε enthalten, vernachlässigen darf.

Es genügt jedoch nicht die Grösse U der Geschwindigkeit eines in der Richtung μ entsendeten Molecüles zu kennen, man muss vielmehr auch die Anzahl der in bestimmter Richtung μ entsendeten Molecüle, also die Vertheilung der Molecüle auf die verschiedenen Richtungen, kennen.

In dem Systeme, mit dem wir es in Wirklichkeit zu thun haben, kann man die Anzahl der ausgesendeten Molecüle, die sich zwischen den durch μ und $\mu + d\mu$ definirten Richtungen bewegen, nicht durch $\frac{1}{2}\, d\mu$ darstellen, da die Vertheilung der Molecüle auf verschiedene Bewegungsrichtungen keine ganz allseitig gleichartige ist; man kann jedoch diese Anzahl durch $\frac{1}{2}\, A . d\mu$ darstellen, wenn A eine Function von μ ist. Da aber durch Hinzufügung der Geschwindigkeit $p . \varepsilon$ die Richtung λ in die durch μ definirte und ebenso die durch $\lambda + d\lambda$ in die durch $\mu + d\mu$ definirte Richtung übergeht, so kann gesetzt werden:

$$\frac{1}{2} \cdot d\lambda = \frac{1}{2} \cdot A . d\mu,$$

oder:

$$A = \frac{d\lambda}{d\mu}.$$

Die Gleichung 25) giebt aber durch Differentiation nach μ:

$$\frac{\partial (U . \mu)}{\partial \mu} = \mathfrak{A} \cdot \frac{d\lambda}{d\mu},$$

und da man $\frac{\partial \lambda}{\partial \mu}$ ohne Weiteres mit $\frac{d\lambda}{d\mu}$ verwechseln darf, so ergiebt sich:

$$A = \frac{1}{\mathfrak{A}} \cdot \frac{\partial (U . \mu)}{\partial \mu},$$

und wenn man für U seinen Werth aus 29) einsetzt und ausrechnet:

$$A = \frac{u}{\mathfrak{A}} \cdot \left(1 + \frac{2p}{u} \cdot \mu . \varepsilon + \frac{3}{2} \frac{p^2}{u^2} \cdot \mu^2 . \varepsilon^2 + \ldots\right) \quad . \quad . \quad 30)$$

Aus der Gleichung 28) erkennt man leicht, dass der Factor $\frac{u}{\mathfrak{A}}$ von der Einheit höchstens um eine Grösse differirt, welche von der Ordnung ε^2 ist.

7. Der Zustand der gleichzeitig in einer unendlich dünnen Schicht enthaltenen Molecüle.

Die Gleichung 29) bestimmt die mittlere Geschwindigkeit der zwischen der Richtung μ und $\mu + d\mu$ ausgesendeten Molecüle und die Gleichung 30) giebt die Anzahl der sich in diesen Richtungen bewegenden Molecüle an.

Diese Gleichungen für die von einer Schicht entsendeten Molecüle mussten zunächst aufgestellt werden, damit wir nunmehr auch den Zustand der in der Schicht befindlichen Molecüle angeben können. Irgend ein beliebiges und jetzt der Schicht angehöriges Molecül wurde ja unmittelbar vorher von einer anderen benachbarten Schicht ausgesendet, deren mittlere Distanz bestimmt werden kann.

Es sei nun V die Geschwindigkeit eines in einem gegebenen Augenblicke in der Schicht befindlichen Molecüles und μ der negative Cosinus des Winkels, den seine Geschwindigkeit mit der positiven X-Axe einschliesst. Diese Geschwindigkeit V aber besitzt dieses Molecül seit seinem Zusammenstosse mit einem benachbarten. Ist nun s der seit dem letzten Stosse zurückgelegte Weg, so ist der normale Abstand des Punktes, in dem der Zusammenstoss stattfand, von der Schicht gleich $-\mu \, . \, s$. Die Geschwindigkeit V des Molecüles ist demnach einfach die Geschwindigkeit U, welche zu einer Abscisse $x - \mu \, . \, s$ gehört. Man kann demnach setzen:

$$V = U - \frac{\partial U}{\partial x} \cdot \mu \, . \, s + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \cdot \mu^2 \, . \, s^2 - + \ldots$$

Jedoch ist in Wirklichkeit dieser Werth von Molecül zu Molecül verschieden; denn die in einer Schicht enthaltenen Molecüle haben ihren letzten Zusammenstoss in verschiedenen Entfernungen von der Schicht erfahren. Deshalb wird, selbst wenn wir für V einen Mittelwerth wählen, der Werth, den wir für V hieraus ableiten, ein von Molecül zu Molecül verschiedener sein. Man erhält demnach den Mittelwerth von V, wenn man für U, s und s^2 die Mittelwerthe dieser Grössen $\overline{U}$, $\overline{s}$ und $\overline{s^2}$ einführt. $\overline{V}$ ist also durch die Formel:

$$\overline{V} = \overline{U} - \frac{\partial U}{\partial x} \cdot \mu \, . \, \overline{s} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \cdot \mu^2 \, . \, \overline{s^2}$$

bestimmt.

Wir haben nun bereits früher gefunden (man sehe Bd. 2, C, 6 S. 49), dass die mittlere Weglänge $\overline{s}$

$$\overline{s} = \int_0^\infty s \,.\, e^{-\alpha \,.\, s} \,.\, \alpha \,.\, ds = \frac{1}{\alpha}$$

ist und analog, dass:

$$\overline{s^2} = \int_0^\infty s^2 \,.\, e^{-\alpha \,.\, s} \,.\, \alpha \,.\, ds = \frac{2}{\alpha^2}.$$

Diese Formeln beziehen sich aber, wie man sich entsinnen wird, auf ein Gas von allseitig gleicher Dichte und gleicher Temperatur. Beide Voraussetzungen werden jedoch im vorliegenden Falle nicht erfüllt sein und die Werthe $\overline{s}$ und $\overline{s^2}$ werden nicht als unabhängig von μ angesehen werden können.

Es giebt jedoch eine bevorzugte Richtung, d. i. diejenige, welche senkrecht zur X-Axe oder parallel den Begrenzungsebenen der Schicht ist, in dieser trifft das bewegliche Molecül nur mit Gasmengen zusammen, in welchen die Dichte überall gleich ist. Für diese Bewegungsrichtung kann man demnach ohne Weiteres $\frac{1}{\alpha}$ und $\frac{2}{\alpha^2}$ für $\overline{s}$ und $\overline{s^2}$ setzen. Es ist also:

$$\overline{s}_{\mu = 0} = \frac{1}{\alpha}$$

und:

$$\overline{s^2}_{\mu = 0} = \frac{2}{\alpha^2}.$$

Wir können $\overline{s}_{\mu = 0}$ als eine Grösse ansehen, welche von gleicher Ordnung wie ε ist, d. h. wir können:

$$\left.\begin{aligned} \overline{s}_{\mu = 0} &= c \,.\, \varepsilon \\ \text{und:} \qquad \overline{s^2}_{\mu = 0} &= 2\, c^2 \,.\, \varepsilon^2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 31)$$

setzen. Diese Werthe dürfen allerdings nicht in die Reihenentwickelung für $\overline{V}$ eingesetzt werden, aber man kann mit Hülfe derselben die Gestalt der Grössen $\overline{s}$ und $\overline{s^2}$ darstellen. Man kann nämlich $\overline{s}$ in einer Reihe nach aufsteigenden Potenzen von ε entwickeln. Jedenfalls ist einleuchtend, dass $\overline{s}$ von derselben Grössenordnung wie $\overline{s}_{\mu = 0}$ ist und damit auch von derselben Grössenordnung wie ε, nur ist der auf die Richtung μ bezügliche Coefficient nicht gleich c. Dieser Coefficient, der sich auf die Richtung μ bezieht, kann in einer Reihe nach $\mu \,.\, \varepsilon$ entwickelt werden, derart, dass:

$$\overline{s} \doteq \varepsilon \,.\, (c + C \,.\, \mu \,.\, \varepsilon + C' \,.\, \mu^2 \,.\, \varepsilon^2 + \ldots)$$

ist. Ebenso wird man $\overline{s^2}$ in einer Reihe entwickeln können:

$$\overline{s^2} = 2\,\varepsilon^2 \,.\, (c^2 + 2\,D \,.\, \mu \,.\, \varepsilon + \ldots).$$

Setzt man dies in den früher von uns für $\overline{V}$ angegebenen Ausdruck ein, so ergiebt sich:

$$\overline{V} = u + q \,.\, \mu \,.\, \varepsilon + r \,.\, \mu^2 \,.\, \varepsilon^2 + \ldots \ldots \quad 32)$$

worin abkürzungsweise gesetzt worden ist:

$$q = p - c \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \quad \ldots \ldots \quad 33)$$

und:

$$r = \frac{1}{2}\frac{p^2}{u} - c \cdot \frac{\partial p}{\partial x} - C \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + c^2 \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad \ldots \quad 34)$$

In ähnlicher Weise erhält man:

$$\overline{V^2} = u^2 + 2\,u \,.\, q \,.\, \mu \,.\, \varepsilon + (2\,ur + q_1^2) \,.\, \mu^2 \,.\, \varepsilon^2 + \ldots \quad 35)$$

wobei q_1 mit den vorhergehenden Grössen durch die Gleichung:

$$q_1^2 = q^2 + c^2 \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \quad \ldots \ldots \quad 36)$$

zusammenhängt.

Bildet man noch die Grösse $\overline{V^2} \,.\, \overline{V}$, so findet man:

$$\overline{V} \,.\, \overline{V^2} = u^3 + 3 \,.\, u^2 \,.\, q \,.\, \mu \,.\, \varepsilon + (3\,u^2 r + u q_1^2 + 2\,u q^2) \,.\, \mu^2 \,.\, \varepsilon^2 + \ldots \ldots \quad 37)$$

Die Grössen $\overline{V}$, $\overline{V^2}$ und $\overline{V} \,.\, \overline{V^2}$ könnte man nun sofort in die Gleichungen 23) eintragen; es kommt aber ausserdem noch die Grösse A darin vor, welche sich auf die Vertheilung der Molecüle auf die verschiedenen μ Richtungen bezieht. Mit Rücksicht auf die Reihenentwickelungen, die wir uns aber sonst überall gestattet haben, kann man für A auch folgende Reihe einführen:

$$A = i\,(1 + q' \,.\, \mu \,.\, \varepsilon + r' \,.\, \mu^2 \,.\, \varepsilon^2 + \ldots) \ldots \quad 38)$$

in welcher i, q' und r' von μ unabhängige Grössen sind.

Der Werth von i kann durch folgende Betrachtung bestimmt werden. Es muss nämlich:

$$\int_{-1}^{+1} \frac{1}{2} \cdot A \,.\, d\mu = 1$$

sein (man sehe die Definition von A auf S. 173, Gl. 20), und hieraus folgt sofort:

$$i \,.\, \left(1 + \frac{1}{3}\,r' \,.\, \varepsilon^2 + \ldots\right) = 1,$$

oder angenähert, mit der von uns bis jetzt festgehaltenen Genauigkeit:

$$i = 1 - \frac{1}{3} r' \, . \, \varepsilon^2 + \ldots$$

und hieraus:

$$A = \left(1 - \frac{1}{3} r' \, . \, \varepsilon^2\right) . (1 + q' \, . \, \mu \, . \, \varepsilon + r' \, . \, \mu^2 \, . \, \varepsilon^2 + \ldots) \quad 39)$$

Es bleibt nun noch übrig, die so gefundenen Werthe von A, $\overline{V}$ und $\overline{V^2}$ in das System 23) einzusetzen; führt man die angedeuteten Integrationen aus, was nicht die mindeste Schwierigkeit darbietet, so findet man:

$$E = \frac{1}{3} \cdot m \, . \, N \, . \, (q + u \, . \, q') \, . \, \varepsilon + X_1 \, . \, \varepsilon^3,$$

$$F = \frac{1}{3} m \, . \, N \, . \, u^2 + X_2 \, . \, \varepsilon^3,$$

$$G = \frac{1}{6} \cdot k \, . \, m \, . \, N \, . \, u^2 \, . \, (3q + u \, . \, q') \, . \, \varepsilon + X_3 \, . \, \varepsilon^3,$$

wenn man unter X_1, X_2, X_3 die mit ε^3 multiplicirten Ausdrücke zusammenfasst. Wenn man nun die ε^3 enthaltenden Glieder ohne Weiteres weglässt, so erhält man die drei Bedingungen 24) des stationären Zustandes in der Gestalt:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{3} \cdot m \, . \, N \, . \, (q + u \, . \, q') \, . \, \varepsilon = 0 \\ &\frac{1}{3} m \, . \, N \, . \, u^2 = const. \\ &\frac{1}{6} \cdot k \, . \, m \, . \, N \, . \, u^2 \, . \, (3q + u \, . \, q') \, . \, \varepsilon = const. \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad 40)$$

und diese Gleichungen enthalten von den sämmtlichen von uns eingeführten Coefficienten unmittelbar nur noch q und q', während alle übrigen von selbst aus der Rechnung gefallen sind.

Aus der ersten Gleichung dieses Systems ergiebt sich sofort, da weder m noch N noch ε Null sein können, dass:

$$q + u \, . \, q' = 0$$

sein muss und daraus folgt:

$$q' = -\frac{q}{u} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 41)$$

Hiermit aber ist die Zahl der zu bestimmenden Coefficienten auf einen reducirt. Setzt man dies in die Gleichung 39) für A ein, so erhält man:

$$A = 1 - \frac{q}{u} \cdot \mu \, . \, \varepsilon + r' \, . \left(\mu^2 - \frac{1}{3}\right) \cdot \varepsilon^2 \quad \ldots \quad 42)$$

Die zweite Gleichung des Systems ergiebt:

$$m \, . \, N \, . \, u^2 = const. \qquad 43)$$

u^2 unterscheidet sich von $\overline{V^2}$ nur um Grössen von der Ordnung ε wie Gl. 35) lehrt. $\frac{m \, . \, u^2}{2}$ ist daher sehr nahe die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung an irgend einer Stelle der Gasmasse; N ist die Anzahl Molecüle, welche die Volumeneinheit enthalten würde, wenn das Gas in seiner Gesammtheit sich in demselben Zustande befände, wie in dem betreffenden Punkte. $N . m . u^2 = const.$ bedeutet also lediglich, dass der diesem Producte proportionale Druck (man sehe Gl. 2, S. 35 und Gl. 48, S. 78) in der ganzen Masse constant ist. Die dritte Gleichung $G = const.$ reducirt sich, wenn man auf die Gleichung 43) Rücksicht nimmt, auf:

$$3 q + u \, . \, q' = const.,$$

oder da nach 41):

$$q + u \, . \, q' = 0$$

ist, auf:

$$2 q = const.$$

Die Bedingung dafür, dass ein stationärer Wärmestrom durch jede den Bewegungsebenen parallele Flächeneinheit hindurchgeht, ist demnach:

$$q = const. \qquad 44)$$

8. Berechnung der Grösse des Wärmestromes, welcher in der Richtung der X-Axe fliesst.

Es erübrigt also jetzt nur noch die Grösse von q zu ermitteln und die Schlüsse zu ziehen, die sich aus 44) ergeben.

Der Wärmestrom, welcher in der Richtung der zunehmenden x in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurchgeht, ist:

$$G = \frac{1}{3} \cdot k \, . \, m \, . \, N \, . \, u^2 \, . \, q \, . \, \varepsilon.$$

Hierbei ist k ein numerischer von der Natur des Gases abhängiger Coefficient, durch welchen das Verhältniss der gesammten im Gase enthaltenen lebendigen Kraft zur lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung dargestellt wird; m ist die gleiche Masse jedes Molecüles, N die Anzahl Molecüle, welche die Volumeneinheit enthalten würde, wenn der gesammte Zustand des Gases der nämliche wäre, als in der Schicht, welche durch die Abscisse x definirt ist. u^2 ist das Quadrat der Geschwindigkeit der Molecüle, die sich nur in derselben Schicht bewegen, ε ist die mittlere Weglänge eines Molecüles zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstössen, und q ist der noch zu bestimmende Coefficient.

q ist zuerst in der Gleichung 32):

$$\overline{V} = u + q \,.\, \mu \,.\, \varepsilon + \ldots$$

aufgetreten und definirt durch die Gleichung 33):

$$q = p - c \cdot \frac{\partial u}{\partial x}.$$

Die physikalische Bedeutung von p ist durch die Gleichung 25) und die von c durch 31) bestimmt.

Ausserdem ist q durch die Gleichung 41):

$$q + u \,.\, q' = 0$$

mit einem Coefficienten q' verknüpft, welcher wesentlich die Grösse A bestimmt, wenn man mit $\frac{1}{2} \cdot A \,.\, d\mu$ den Bruchtheil der sämmtlichen in der Schicht dx enthaltenen Molecüle bezeichnet, welcher sich parallel den zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegenden Richtungen bewegt. Und A war gleich:

$$A = i \,.\, (1 + q' \,.\, \mu \,.\, \varepsilon + \ldots).$$

Die Entwickelung des Werthes von q geschieht mit Hülfe der Gleichung 33):

$$q = p - c \cdot \frac{\partial u}{\partial x}.$$

p ist hierin eine solche Grösse, dass $p \,.\, \varepsilon$ der Mittelwerth des Ueberschusses der der X-Axe parallelen Geschwindigkeitscomponente eines Molecüles, welches in die betrachtete Schicht eindringt, über die entsprechende Geschwindigkeitscomponente eines anderen in der Schicht befindlichen Molecüles ist, mit dem es zusammenstösst; hierbei hat man sich vorzustellen, dass das erste Molecül von der Seite kommt, auf der die Temperatur höher, das zweite von der Seite, auf der die Temperatur niedriger ist. $p \,.\, \varepsilon$ war die positive, parallel der X-Axe gerichtete Geschwindigkeit, die man einem System gleicher und ganz beliebig gerichteter Geschwindigkeiten hinzufügen musste, um das wirkliche System zu erhalten. Diese Geschwindigkeit war dadurch in den Kreis der Betrachtungen gezogen worden, dass der Schwerpunkt jeder Gruppe von zwei Molecülen im Allgemeinen eine parallel der positiven X-Axe gerichtete Geschwindigkeit besitzt, die auch nach dem Zusammenstosse beider Molecüle noch vorhanden ist. Nennt man nun $M \,.\, dx$ die Anzahl der in der Zeiteinheit von der Schicht ausgesendeten Molecüle, so besitzen diese Molecüle 1) eine Geschwindigkeit $\mathfrak{A}$, deren Richtung ganz regellos von Molecül zu Molecül sich ändert, 2) eine Geschwindigkeit $- p \,.\, \varepsilon$, welche der positiven X-Axe parallel und allen Molecülen gemeinsam ist. Durch die Geschwindigkeit $\mathfrak{A}$ wird die Lage des Schwerpunktes des Systemes nicht geändert. Die Geschwindigkeit der Verschiebung des Schwerpunktes rührt einzig von der allen Molecülen gemeinsamen, gleichgerichteten Geschwindigkeit $p \,.\, \varepsilon$ her und ist dieser gleich. Multi-

plicirt man diese Grösse mit der Masse eines Molecüles und mit der Anzahl M der in der Zeiteinheit von der betrachteten Schicht ausgesendeten Molecüle, so stellt das Product

$$- M \cdot dx \cdot m \cdot p \cdot \varepsilon$$

die der X-Axe parallele Bewegungsgrösse des Schwerpunktes und somit des ganzen Systemes dar.

Für dieselbe Grösse kann aber auch noch auf andere Weise ein Ausdruck abgeleitet werden. Wir betrachten nämlich jede sich in der durch das zugehörige μ bestimmten Richtung bewegende Gruppe von Molecülen für sich, suchen dann die der X-Axe parallelen Geschwindigkeitscomponenten und bilden die algebraische Summe derselben über alle Gruppen; dann ist diese Summe die der X-Axe parallele Geschwindigkeit des Schwerpunktes des Systemes. Wir bilden ferner für alle Molecüle, welche in der Zeiteinheit innerhalb der Schicht mit anderen zusammentreffen, die Producte aus ihren Massen und den der X-Axe parallelen Geschwindigkeitscomponenten und summiren alle diese Producte algebraisch. Hätte z. B. ein Molecül eine Geschwindigkeit V in einer Richtung, deren negativer Cosinus gleich μ wäre, so wäre die der X-Axe parallele Componente der Bewegungsgrösse dieses Molecüles gleich:

$$- m \cdot V \cdot \mu.$$

Es stellt nun aber $N \cdot dx$ die Anzahl Molecüle dar, die in einem gegebenen Augenblicke in einem unendlich kleinen Cylinder enthalten sind, dessen den Begrenzungsebenen parallele Endfläche gleich der Flächeneinheit und dessen Höhe gleich dx ist, und $\frac{1}{2} A \cdot N \cdot dx \cdot d\mu$ ist der Bruchtheil dieser Anzahl Molecüle, welche sich gleichzeitig in Richtungen bewegen, die zwischen μ und $\mu + d\mu$ enthalten sind. Von dieser letzten Anzahl Molecüle wird aber wiederum nur ein Bruchtheil, nämlich:

$$\frac{1}{2} A \cdot N \cdot dx \cdot d\mu \cdot a \cdot dt,$$

in der unendlich kleinen Zeit dt mit anderen Molecülen Zusammenstösse erfahren. Hierin ist a eine solche Zahl, dass $a \cdot dt$ für ein Molecül die Wahrscheinlichkeit darstellt, in der Zeit dt einen Zusammenstoss mit anderen in der Schicht befindlichen Molecülen zu erfahren.

Integrirt man diese Anzahl nach der Zeit t von 0 bis 1, so erhält man:

$$\frac{1}{2} A \cdot N \cdot a \cdot dx \cdot d\mu$$

für die Anzahl Molecüle, deren Geschwindigkeit parallel den μ Richtungen ist, und welche in der Zeiteinheit innerhalb der Schicht einen Zusammenstoss erfahren.

Besässen, was allerdings, wie wir wissen, nicht zutreffend ist, alle

μ Molecüle die gleiche Geschwindigkeit V, so wäre die der X-Axe parallele Componente der Bewegungsgrösse dieser Molecüle gleich:

$$-\frac{1}{2} A \,.\, N \,.\, a \,.\, dx \,.\, d\mu \,.\, V \,.\, m \,.\, \mu.$$

In dem wirklich vorhandenen Gase sind nun aber die Geschwindigkeiten V der Gase nicht gleich und ebenso nicht die Grösse a, die Grösse $V \,.\, a$ ändert sich demnach von Molecül zu Molecül. Wir müssen demnach, um uns auf den Boden der Thatsachen zu stellen, die Grösse $V \,.\, a$ durch ihren Mittelwerth $\overline{V \,.\, a}$ ersetzen. Demnach ist in dem wirklich vorhandenen Systeme:

$$-\frac{1}{2} \cdot dx \,.\, m \,.\, A \,.\, N \,.\, \overline{V \,.\, a} \,.\, \mu \,.\, d\mu$$

die der X-Axe parallele Componente der Bewegungsgrösse für alle die Molecüle, deren Geschwindigkeiten parallel den zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegenden Richtungen sind.

Integrirt man nunmehr diesen Ausdruck nach μ von -1 bis $+1$, so erhält man die auf die X-Axe bezogene Componente der Bewegungsgrösse für alle Molecüle, die sich in der Schicht in der Zeiteinheit gegenseitig treffen; es ergiebt sich demnach die Gleichung:

$$m \,.\, M \,.\, dx \,.\, p \,.\, \varepsilon = \frac{1}{2} m \,.\, N \,.\, dx \int_{-1}^{+1} A \,.\, \overline{V \,.\, a} \,.\, \mu \,.\, d\mu \quad . \; . \quad 45)$$

9. Bestimmung der Grösse a.

Da wir für A bereits den Werth abgeleitet haben, so kommt es nur noch darauf an, $\overline{V \,.\, a}$ zu ermitteln und das Integral auszurechnen. a wurde nun durch Betrachtungen bestimmt, welche denen ganz ähnlich sind, die wir schon früher (Bd. 2, C, 6, S. 48) angestellt haben, um die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstossses eines Molecüles mit einem anderen in einem Gase zu ermitteln, welches allseitig gleiche Temperatur und Dichte besitzt.

Stellen wir uns ein ruhendes System von Molecülen vor, in dem sich ein einziges bewegt, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molecül auf einem unendlich kleinen Wege ds mit einem anderen zusammenstösst, bekanntlich (man sehe Bd. 2, C, 19, 6, S. 53) $\alpha \,.\, ds$ und hierin:

$$\alpha = \frac{\pi \,.\, \varrho^2}{\delta^3},$$

wenn ϱ den Radius der Wirkungssphäre eines Molecüles und δ den mittleren Abstand zweier Nachbarmolecüle bezeichnet.

Führt man statt δ die Anzahl der Molecüle ein, so hat man, da:

$$N = \frac{1}{\delta^3}$$

ist,

$$\alpha = \varrho^2 \,.\, \pi \,.\, N.$$

Dieser Ausdruck von α lässt sich leicht so umändern, dass er auch für einen Fall gilt, in dem die übrigen Molecüle nicht in Ruhe sind, sondern sich ebenfalls bewegen.

Bezeichnet man die Wahrscheinlichkeit, dass das Molecül in der Zeit dt ein anderes trifft, mit $a \,.\, dt$, so ist:

$$a \,.\, dt = \alpha \,.\, ds,$$

und wenn man für $\frac{ds}{dt}$ die Grösse v, die Geschwindigkeit des Molecüles einsetzt, so ergiebt sich:

$$a = \alpha \,.\, v,$$

und daraus folgt, dass:

$$a = \pi \,.\, \varrho^2 \,.\, N \,.\, v$$

ist.

Denkt man sich nun, dass alle übrigen Molecüle statt zu ruhen sich mit einer gemeinschaftlichen Geschwindigkeit V nach einer Richtung bewegen, die mit v den Winkel φ einschliesst, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass in der Zeit dt ein Zusammenstoss des betrachteten Molecüles mit den übrigen erfolgt, durch dieselbe Formel wie vorhin ausgedrückt, sofern man nur v durch die relative Geschwindigkeit des Molecüles und des Systemes durch:

$$R = \sqrt{V^2 + v^2 - 2\, V \,.\, v \,.\, \cos \varphi}$$

ersetzt.

Berücksichtigen wir aber, dass in dem von uns betrachteten Systeme sich erstens nicht alle Molecüle nach derselben Richtung, sondern nach verschiedenen Richtungen bewegen, dass ferner die Geschwindigkeiten nicht unter sich gleich sind, so muss man in die Gleichung einen nach beiden Möglichkeiten der Unterschiede der Molecüle genommenen Mittelwerth der relativen Geschwindigkeit der Molecüle in die Formel einsetzen, den wir mit $\overline{\overline{R}}$ bezeichnen wollen. Es ist dann:

$$a = \pi \,.\, \varrho^2 \,.\, N \,.\, \overline{\overline{R}} \qquad 46)$$

und:

$$\alpha = \pi \,.\, \varrho^2 \,.\, N \cdot \frac{\overline{\overline{R}}}{v} \qquad 47)$$

Es kommt nun zunächst darauf an, für ein gegebenes Molecül, welches sich in der von uns betrachteten unendlich dünnen Schicht bewegt, die mittlere relative Geschwindigkeit $\overline{\overline{R}}$ zu allen gleichzeitig in der Schicht befindlichen Molecülen zu bestimmen.

Schon die Molecüle, die sich unter demselben Winkel φ gegen die Geschwindigkeit des betrachteten Molecüles bewegen, besitzen verschiedene Geschwindigkeiten, wir wollen daher für jede bestimmte Richtung eine mittlere relative Geschwindigkeit $\overline{R}$ einführen.

Die verschiedenen möglichen Richtungen, in denen sich die Molecüle bewegen können, stellen wir wiederum als Punkte auf einer Kugeloberfläche vom Radius 1 anschaulich dar. Dann würde, wenn die Molecüle sich nach allen Richtungen ganz gleichartig bewegten, die Anzahl Molecüle, welche sich in Richtungen bewegten, die innerhalb eines Elementes du der Kugeloberfläche fallen, sich zur Gesammtzahl verhalten, wie $du : 4\pi$. In dem von uns jetzt behandelten Falle der Wärmeleitung bewegen sich die Molecüle aber nicht nach allen Richtungen in ganz gleicher Weise, die Anzahl der Molecüle, welche sich in den Richtungen du bewegen, ist:

$$A \cdot \frac{du}{4\pi}.$$

Ist nun R die mittlere relative Geschwindigkeit des von uns betrachteten Molecüles zu den Molecülen, deren Bewegungsrichtungen in das Element du fallen, so ist $\overline{\overline{R}}$:

$$\overline{\overline{R}} = \int \frac{du}{4\pi} \cdot A \,.\, \overline{R},$$

und die Integration muss auf die ganze Kugelfläche ausgedehnt werden.

Für den (S. 189, Z. 16 v. u.) aufgestellten Werth von R kann man auch schreiben:

$$R = \sqrt{2} \,.\, \sqrt{V \,.\, v} \,.\, \sqrt{1 - \cos\varphi + \frac{(V - v)^2}{2\, V \,.\, v}}.$$

Die Grössen V und v werden von der Geschwindigkeit u der Molecüle, welche sich parallel den Begrenzungsebenen bewegen, im Mittel höchstens um Grössen verschieden sein können, welche von der Ordnung ε sind, bei einer Mittelwerthsberechnung, um die es sich hier handelt, wird man daher das Glied $\frac{(V - v)^2}{2\, V \,.\, v}$ unberücksichtigt lassen können. Man schreibt demnach zunächst angenähert:

$$R = \sqrt{2} \,.\, \sqrt{v \,.\, V} \,.\, \sqrt{1 - \cos\varphi}.$$

Wir haben aber nun früher gefunden (S. 181), dass:

$$V = U - \frac{\partial U}{\partial x} \cdot \mu \,.\, s + \ldots$$

ist, setzt man dies ein und entwickelt nach s bis auf Glieder erster Ordnung, so ergiebt sich:

$$R = \sqrt{2} \,.\, \sqrt{1 - \cos\varphi} \,.\, \sqrt{U \,.\, v} \,.\, \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{U} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} \cdot \mu \,.\, s\right).$$

Setzt man nunmehr hierin für s seinen Mittelwerth $\bar{s}$, so erhält man statt R den Mittelwerth $\bar{R}$. Demnach ist:

$$\bar{R} = \sqrt{2} \, . \, \sqrt{1 - \cos\varphi} \, . \, \sqrt{U \, . \, v} \, . \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{U} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} \cdot \mu \, . \, \bar{s}\right).$$

Setzt man nun für U und $\bar{s}$ die früher von uns gefundenen Werthe ein, welche (man sehe Gl. 29, S. 180 und S. 182) bis auf die erste Potenz von ε genau lauten:

$$U = u + p \, . \, \mu \, . \, \varepsilon$$

$$\bar{s} = c \, . \, \varepsilon$$

und führt für v einen Ausdruck:

$$v = u + \mathfrak{b}$$

ein, worin $\mathfrak{b}$ irgend eine Grösse von der Ordnung ε bedeuten soll, so ergiebt sich:

$$\bar{R} = \sqrt{2} \, . \, \sqrt{1 - \cos\varphi} \, . \left[u + \frac{1}{2}\,\mathfrak{b} + \frac{1}{2}\left(p - c \cdot \frac{\partial u}{\partial x}\right) . \, \mu \, . \, \varepsilon\right].$$

Nach Gl. 33) ist aber:

$$p - c \cdot \frac{\partial u}{\partial x} = q.$$

Setzt man dies ein, bildet das Product $A \, . \, \bar{R}$ und rechnet die Klammern aus, indem man immer alle Glieder, welche Potenzen von ε enthalten, die höher als die erste sind, vernachlässigt, so ergiebt sich:

$$A \, . \, \bar{R} = \sqrt{2} \, . \, \sqrt{1 - \cos\varphi} \, . \left(u + \frac{1}{2}\,\mathfrak{b} - \frac{1}{2}\,q \, . \, \mu \, . \, \varepsilon\right).$$

Zunächst muss man noch die Beziehung aufsuchen, welche zwischen $\cos\varphi$ und μ besteht, und die Grösse du näher bestimmen. Bekanntlich ist μ der negative Cosinus des Winkels, den die Bewegungsrichtung irgend eines Molecüles mit der X-Axe einschliesst, φ ist der Winkel zwischen der Bewegungsrichtung dieses und des betrachteten Molecüles. Ist ferner noch η der Winkel zwischen der Bewegungsrichtung des betrachteten Molecüles und der X-Axe und ψ der Winkel zwischen der Ebene des Winkels φ und der Ebene des Winkels η, so ist bekanntlich:

$$\mu = \cos\eta \, . \, \cos\varphi + \sin\eta \, . \, \sin\varphi \, . \, \cos\psi$$

und ferner ist:

$$du = \sin\varphi \, . \, d\varphi \, . \, d\psi.$$

Führt man dies in die Formel für $\bar{\bar{R}}$ ein, so erhält man:

$$\bar{\bar{R}} = \frac{1}{2\sqrt{2} \, . \, \pi} \cdot \int\!\!\int d\varphi \, . \, d\psi \, . \, \sin\varphi \sqrt{1 - \cos\varphi} \, . \left[u + \frac{1}{2}\,\mathfrak{b} - \frac{1}{2}\,q \, . \, (\cos\eta \, . \, \cos\varphi + \sin\eta \, . \, \sin\varphi \, . \, \cos\psi) \, . \, \varepsilon\right],$$

worin die Integration nach ψ von 0 bis 2π und die nach φ von 0 bis π auszuführen ist.

Clausius[1]) hat diese Integration ausgeführt und gefunden, wenn er nur Glieder von der Ordnung der ε beibehält, dagegen die mit höheren Potenzen von ε multiplicirten vernachlässigt, dass:

$$\overline{\overline{R}} = \frac{4}{3} \cdot \left(u + \frac{1}{2}\mathfrak{b} + \frac{1}{10} \cdot q \,.\, \cos\eta \,.\, \varepsilon\right) \quad . \; . \; . \; . \quad 48)$$

Mit Hülfe dieses Werthes von $\overline{\overline{R}}$ findet man nun sofort aus der Gl. 46):

$$a = \frac{4}{3} \cdot \pi \,.\, \varrho^2 \,.\, N \,.\, \left(u + \frac{1}{2}\mathfrak{b} + \frac{1}{10} \cdot q \,.\, \cos\eta \,.\, \varepsilon\right) \quad . \quad 49)$$

und, wenn man zugleich für v seinen Werth $u + \mathfrak{b}$ einsetzt, und sich mit der oben angegebenen Genauigkeitsgrenze begnügt, aus 47):

$$\alpha = \frac{4}{3}\pi \,.\, \varrho^2 \,.\, N \,.\, \left(1 - \frac{1}{2}\frac{\mathfrak{b}}{u} + \frac{1}{10} \cdot q \,.\, \cos\eta \cdot \frac{\varepsilon}{u}\right) \quad . \; . \quad 50)$$

Aus diesem Ausdrucke kann man noch die Grösse ϱ eliminiren, wenn man auf die Gleichung Rücksicht nimmt, durch welche die mittlere Weglänge eines Molecüles im Normalzustande des Gases (0° und 760 mm) dargestellt wird. Nach der Clausius'schen Formel ist, wenn N_0 die im Normalzustande des Gases in der Volumeneinheit enthaltene Anzahl von Molecülen bezeichnet:

$$\varepsilon = \frac{3}{4} \frac{1}{\pi \,.\, \varrho^2 \,.\, N_0}.$$

Allerdings setzt diese Formel voraus, dass sich alle Molecüle im Normalzustande mit der gleichen Geschwindigkeit u bewegen. Aus dieser Formel kann man ϱ^2 ermitteln und in die Gleichungen für a und α einsetzen, dann ergiebt sich:

$$a = \frac{N}{N_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \cdot \left(u + \frac{\mathfrak{b}}{2} + 0{,}1 \,.\, q \,.\, \cos\eta \,.\, \varepsilon\right) \quad . \; . \; . \quad 51)$$

und:

$$\alpha = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{N}{N_0} \cdot \left(1 - \frac{\mathfrak{b}}{2u} + \frac{0{,}1\, q \,.\, \cos\eta \,.\, \varepsilon}{u}\right) \quad . \; . \; . \quad 52)$$

Man sieht, dass a und α von der Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung des Molecüles abhängen und dass ferner, da N und u von Schicht zu Schicht zu verschieden sind, a und α auch Functionen des Abstandes z der betrachteten Schicht von der wärmeren Grenzwandung ist.

---

[1]) Abhandlungen, 1. Aufl., Bd. 2, S. 310.

10. Bestimmung von $M \cdot dx$, d. h. der Anzahl Molecüle, welche in der Schicht zusammenstossen.

Die Anzahl Molecüle, welche sich in der Schicht gleichzeitig zwischen den durch μ und $\mu + d\mu$ definirten Richtungen bewegen, ist:

$$\frac{1}{2} \cdot N \cdot A \cdot d\mu \cdot dx.$$

Um den Bruchtheil derselben zu erhalten, welche in dem Zeitelemente dt mit einander zusammenstossen, muss man die vorige Anzahl mit $\bar{a} \cdot dt$ multipliciren, wobei der Mittelwerth $\bar{a}$ von a zu nehmen ist, da der Werth a nicht für alle Molecüle gleich ist. Integrirt man diesen Ausdruck nach μ von $+1$ bis -1, so erhält man die Anzahl $M \cdot dx \cdot dt$ Molecüle, welche in der betrachteten Schicht im Zeitelemente dt zusammenstossen, und es ergiebt sich demnach, da dx und dt für die Integration nach μ constant sind und beiderseitig wegdividirt werden können, für die Bestimmung von M die Gleichung:

$$M = \frac{1}{2} \cdot N \cdot \int_{-1}^{+1} A \cdot \bar{a} \cdot d\mu.$$

Nun ist (man sehe Gl. 42, S. 184) A, genau bis auf Grösse von der Ordnung ε, gleich:

$$A = 1 - \frac{q}{u} \cdot \mu \cdot \varepsilon.$$

Um $\bar{a}$ aus a zu erhalten, müssen wir in der für a gefundenen Gleichung für $\cos \eta$ die Grösse μ und für $\mathfrak{d}$ müssen wir $\bar{V} - u$ setzen. Es ist aber mit demselben Genauigkeitsgrade, auf den wir uns immer beschränkt haben (Gl. 32, S. 183):

$$\bar{V} = u + q \cdot \mu \cdot \varepsilon$$

und demnach:

$$\mathfrak{d} = q \cdot \mu \cdot \varepsilon.$$

Berücksichtigt man alles dies, so ist:

$$\bar{a} = \frac{N}{N_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \cdot \left(u + \frac{3}{5}\, q \cdot \mu \cdot \varepsilon\right) \quad \ldots \ldots \quad 53)$$

Führt man dies oben ein, so erhält man für M den Werth:

$$M = \frac{1}{2} \frac{N^2}{N_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \cdot \int_{-1}^{+1} \left(u - \frac{2}{5} \cdot q \cdot \mu \cdot \varepsilon\right) \cdot d\mu.$$

Integrirt man aus, so ergiebt sich:

$$M = \frac{N^2}{N_0} \cdot \frac{u}{\varepsilon} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 54)$$

Nunmehr kann man auch die der X-Axe parallele Bewegungsgrösse aller der in der Schicht in der Zeiteinheit zusammenstossenden Molecüle bestimmen.

Diese Bewegungsgrösse der sich unter der Richtung μ bewegenden Molecüle würde, wenn die Geschwindigkeit aller Molecüle gleich wäre, einfach:

$$m \,.\, \mu \,.\, V \,.\, a$$

sein; da aber V und a von Molecül zu Molecül verschieden ist, so muss man $V \,.\, a$ durch seinen Mittelwerth $\overline{V \,.\, a}$ ersetzen. Die gesammte der X-Axe parallele Bewegungsgrösse aller in der Zeiteinheit in der Schicht zusammenstossenden Molecüle ist demnach:

$$\frac{1}{2} \cdot dx \,.\, m \,.\, N \,.\int_{-1}^{+1} A \,.\, \overline{V \,.\, a} \,.\, \mu \,.\, d\mu.$$

Setzt man hierin für A und $\overline{V \,.\, a}$ die Werthe ein, welche sich aus den Gl. 42), 32) und 51) ergeben, so findet man:

$$\frac{1}{2} \cdot dx \,.\, m \cdot \frac{N^2}{N_0} \; \frac{1}{\varepsilon} \cdot \int_{-1}^{+1} \left(u^2 + \frac{3}{5}\, u \,.\, q \,.\, \mu \,.\, \varepsilon\right) .\, \mu \,.\, d\mu.$$

Das bestimmte Integral des ersten Theiles wird Null, das zweite Glied in der Klammer ist das vollständige Differential von $\frac{1}{5} u \,.\, q \,.\, \mu^3 \,.\, \varepsilon$ und man erhält somit:

$$\frac{1}{5} \cdot dx \,.\, m \cdot \frac{N^2}{N_0} \cdot u \,.\, q.$$

Führt man aus 54) den Werth:

$$M = \frac{N^2}{N_0} \cdot \frac{u}{\varepsilon}$$

ein, so erhält man einfacher:

$$\frac{1}{5} \cdot dx \,.\, m \,.\, M \,.\, q \,.\, \varepsilon.$$

Für dieselbe Bewegungsgrösse hatten wir Gl. 45):

$$M \,.\, dx \,.\, m \,.\, p \,.\, \varepsilon$$

gefunden. Wenn man nun diese beiden Grössen einander gleich setzt, so findet man:

$$p = \frac{1}{5}\, q$$

und mit Rücksicht auf die schon mehrfach benutzte Gleichung 33):

$$q = p - c \cdot \frac{\partial u}{\partial x}$$

ndlich:

$$q = -\frac{5}{4} \cdot c \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 55)$$

Nach der früher von uns (S. 182) gegebenen Definition war $c \,.\, \varepsilon$ ler mittlere Weg, den die Molecüle zwischen zwei Zusammenstössen zu- ücklegen, welche sich zur X-Axe normal bewegen, wenn die mittlere leschwindigkeit gleich u ist. Es war nach Gl. 31) (S. 182):

$$s_{\mu = 0} = c \,.\, \varepsilon,$$

nithin:

$$\frac{1}{\alpha_0} = c \,.\, \varepsilon,$$

wobei α_0 denjenigen Specialwerth von α bedeutet, den α für diejenigen Molecüle annimmt, die sich senkrecht zur X-Axe bewegen. Alsdann ist os η oder $\mu = 0$ und $\mathfrak{b} = 0$ und demnach nach Gl. 52):

$$\alpha_0 = \frac{N}{N_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon}.$$

Hieraus ergiebt sich unmittelbar:

$$c = \frac{N_0}{N} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 56)$$

Wenn man diesen Werth von c in die Gleichung für q einführt, so rhält man:

$$q = -\frac{5}{4} \cdot \frac{N_0}{N} \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 57)$$

Damit aber nimmt endlich die Gleichung, durch welche der Wärme- strom regulirt wird, die Gestalt an:

$$G = -\frac{5}{12} \cdot k \,.\, m \,.\, N_0 \,.\, u^2 \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \cdot \varepsilon \quad \ldots\ldots \quad 58)$$

11. Schlussfolgerungen.

Wir haben festgestellt, dass es für den stationären Zustand genügt, wenn:

$$G = const.$$

st. Die übrigen Factoren in 58) sind ohnehin von x unabhängig und lediglich u^2 und $\frac{\partial u}{\partial x}$ ändern sich von Schicht zu Schicht. Demnach kann nan die obige Bedingung durch die einfachere ersetzen:

$$u^2 \cdot \frac{du}{dx} = const.$$

In dieser ist u die zur X-Axe normale Geschwindigkeit der Molecüle in einem Punkte, der um x von der heisseren Begrenzungsebene absteht. Die Grösse u^2 ist aber der absoluten Temperatur T proportional und wir können daher für u setzen:

$$u = Const.\ \sqrt{T}.$$

Führt man dies ein, so geht die Bedingungsgleichung in die Form über:

$$\sqrt{T} \cdot \frac{dT}{dx} = const. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 59)$$

Man erkennt somit, da:

$$u^2 \cdot \frac{du}{dx} = h\ .\ \sqrt{T} \cdot \frac{dT}{dx}$$

gesetzt werden kann und nach der Fourier'schen Theorie der Wärmeleitung der Wärmestrom in einer Wand gleich:

$$-K \cdot \frac{dT}{dx}$$

ist, dass sich der Coefficient[1]) der inneren Wärmeleitung K proportional mit $\sqrt{T}$ ändert. Ausserdem enthält obige Gleichung insofern eine wichtige Folgerung, als man nach derselben nicht berechtigt ist anzunehmen, dass sich in einer Gasmasse die Temperatur von einer Wand zur anderen proportional mit dem Abstande x ändere. Die Versuche haben über diese Frage noch keine bestimmte Aufklärung gegeben.

Das Gesetz, durch welches die Temperatur in einer den beiden Begrenzungswänden parallelen von der heisseren um x abstehenden Schicht dargestellt wird, ergiebt sich, wenn man Gl. 59) integrirt. Man findet alsdann:

$$T\ .\ \sqrt{T} = C\ .\ x + C_1.$$

Die beiden Constanten C und C_1 ermittelt man einfach dadurch, dass man zunächst für $x = 0$ $T = T_1$ und hierauf für $x = e$, gleich der Dicke der Wand, $T = T_2$ gleich der Temperatur an der kühleren Begrenzungsebene setzt. Damit findet man die beiden Gleichungen:

$$T_1\ .\ \sqrt{T_1} = C_1$$

und:

$$T_2\ .\ \sqrt{T_2} = C\ .\ e + C_1.$$

Benutzt man für C und C_1 die Werthe, die sich hieraus ergeben, so erhält man für T die Gleichung:

$$T^{\frac{3}{2}} = T_1^{\frac{3}{2}} - \frac{T_1^{\frac{3}{2}} - T_2^{\frac{3}{2}}}{e} \cdot x \quad \ldots\ldots\ldots \quad 60)$$

---

[1]) Es braucht wohl kaum besonders erwähnt zu werden, dass hier K in Wärmemaass ausgedrückt ist.

Dieses Gesetz ist minder einfach als eine arithmetische Progression und hängt von der Beziehung ab, durch welche der Wärmeleitungscoefficient mit der Temperatur im Zusammenhange steht.

Wir wollen nun auf die Bestimmung dieses Coefficienten näher eingehen.

Die Gleichung 58), durch welche der Wärmestrom bestimmt wurde, lautete (man sehe S. 195):

$$G = -\frac{5}{12} \cdot k \,.\, m \,.\, N_0 \,.\, u^2 \cdot \frac{du}{dx} \cdot \varepsilon.$$

Bezeichnen wir mit u_0 die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Molecüle bei der Temperatur $T = T_0$, so wissen wir, dass:

$$\frac{u^2}{u_0^2} = \frac{T}{T_0}$$

oder:

$$u^2 = u_0^2 \cdot \frac{T}{T_0}$$

ist, und hieraus ergiebt sich:

$$u = u_0 \cdot \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{T_0}}$$

und:

$$\frac{du}{dx} = u_0 \cdot \frac{\frac{dT}{dx}}{2\sqrt{T \,.\, T_0}},$$

so dass man durch Einsetzung erhält:

$$G = -\frac{5}{24} \cdot k \,.\, m \,.\, N_0 \,.\, u_0^3 \,.\, \varepsilon \cdot \frac{1}{T_0^{\frac{3}{2}}} \cdot \sqrt{T} \cdot \frac{dT}{dx}.$$

Der mit $J = 425$ multiplicirte, auf den Nullpunkt der Celsiusscala bezogene Fourier'sche Coefficient der Wärmeleitung K_0 (wir haben es auf der rechten Seite doch lediglich mit mechanischen Einheiten zu thun) ist demnach:

$$K_0 \,.\, J = -\frac{5}{24} \cdot \frac{k \,.\, m \,.\, N_0 \,.\, u_0^3 \,.\, \varepsilon}{T_0}.$$

Der auf die Temperatur 0 der hunderttheiligen Scala bezogene Wärmeleitungscoefficient K_0, für den die absolute Temperatur $T = T_0 = 274^0$ beträgt, hängt mit K_T, dem bei der absoluten Temperatur T gültigen Wärmeleitungscoefficienten, durch die Gleichung zusammen:

$$K_T = K_0 \cdot \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{T_0}}.$$

Die numerische Berechnung des oben mitgetheilten Ausdruckes ist aber möglich. Die Grösse $\frac{1}{2}\, k \,.\, m \,.\, N_0 \,.\, u_0^2$ ist die in der Volumen-

einheit eines Gases bei Null Grad enthaltene gesammte innere kinetische Energie. Ist aber, wie wir dies für die meisten einfachen Gase annehmen dürfen, die specifische Wärme bei constantem Volumen unabhängig von der Temperatur, und bezeichnet γ diese specifische Wärme bezogen auf die Volumeneinheit, so ist $\gamma \,.\, T_0$ die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Volumeneinheit eines Gases vom absoluten Nullpunkte an bis zum Nullpunkte der Celsius'schen Scala zu erwärmen. $J \,.\, \gamma \,.\, T_0$ ist demnach die innere Energie eines Gases bei 0° C. Setzt man dies ein, so erhält man:

$$K_0 = \frac{5}{12} \cdot \gamma \,.\, u_0 \,.\, \varepsilon.$$

Vom negativen Vorzeichen kann man absehen, da es sich hier lediglich um die Berechnung eines absoluten Werthes handelt. u_0 ist die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung, also ebenfalls eine Grösse, die uns von früher her bekannt ist, und auch ε, die mittlere Weglänge der Molecüle zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstössen, ist von früher her bekannt. Führt man nach der bekannten Meyer'schen Formel (man sehe Gl. 37, S. 128):

$$u \,.\, \varepsilon = \frac{8}{\pi} \cdot \frac{\eta}{\delta}$$

den Reibungscoefficienten η ein, so nimmt die Formel für K_0 die einfachere Gestalt:

$$K_0 = \frac{10}{3 \,.\, \pi} \cdot \frac{\gamma \,.\, \eta}{\delta}$$

an; da aber $\frac{\gamma}{\delta}$ wiederum c_v ist, erhält man:

$$K_0 = 1{,}061 \,.\, c_v \,.\, \eta_0,$$

oder weil K von K_0 in derselben Weise abhängt, wie η von η_0, so ergiebt sich schliesslich:

$$K = 1{,}061 \,.\, c_v \,.\, \eta \quad \ldots\ldots\ldots \quad 61)$$

Clausius[1]) selbst findet:

$$K = \frac{5}{4} \cdot c_v \,.\, \eta.$$

---

[1]) Abhandlungen, Bd. 2, S. 322.

Substituiren wir nun für die verschiedenen Gase folgende für 0° C. gültige Werthe:

	c_p	$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$	$c_v = \frac{c_p}{\varkappa}$	η
				$\frac{g}{cm \times Sec.}$
Luft	0,2375	1,405	0,169	0,000182
Sauerstoff	0,2175	1,405	0,154	0,000202
Stickstoff	0,2435	1,405	0,173	0,000176
Wasserstoff	3,4090	1,385	2,461	0,0000939
Kohlenoxyd	0,2450	1,409	0,174	0,000176
Kohlensäure	0,1911 [1]	1,305	0,146	0,000150

so findet man für den Wärmeleitungscoefficienten:

		absolut	relativ
für Luft	K_0	= 0,0000326,	= 1,00
Sauerstoff		= 0,0000332,	= 1,02
Stickstoff		= 0,0000324,	= 0,99
Wasserstoff		= 0,0002451,	= 7,51
Kohlenoxyd		= 0,0000325,	= 1,00
Kohlensäure		= 0,0000233,	= 0,71

Vergleichen wir hiermit die in Paragraph 3, S. 155 mitgetheilten Zahlen, so erkennen wir, dass die absoluten Werthe nicht in Uebereinstimmung sind, dass aber, wenigstens für diejenigen unter den vorhin genannten Gasen, deren Molecüle zweiatomig sind, die Verhältnisse der Wärmeleitungscoefficienten in befriedigender Weise mit den Beobachtungsresultaten im Einklange stehen.

12. Einige Bemerkungen über Maxwell's Theorie der Wärmeleitung in Gasen.

Ausgehend von seiner bekannten zweiten Theorie, nach welcher sich die Molecüle eines Gases umgekehrt proportional der fünften Potenz des Abstandes abstossen, hat neuerlich auch Maxwell eine sehr vollstän-

[1]) Dies ist der Mittelwerth aus der Regnault'schen Angabe $c_p = 0{,}1870$ und der von E. Wiedemann $c_p = 0{,}1952$.

dige Theorie der Wärmeleitung in Gasen entwickelt. Wir wollen diese Entwickelungen, welche zum Theil äusserst complicirt und, wenn man nicht eine Controle der Rechnungen durch Auslassungen über Gebühr erschweren will, sehr umfangreich sein würden, an dieser Stelle nicht reproduciren. Die Formeln, auf welche die Maxwell'schen Rechnungen geführt haben, geben, selbst wenn man den von Boltzmann[1]) aufgedeckten Fehler corrigirt, noch immer absolute numerische Werthe, welche mit den experimentell gefundenen Daten ebenso wenig übereinstimmen, als die aus den Clausius'schen Formeln entwickelten Zahlen. Die relativen Wärmeleitungscoefficienten findet man dagegen nach beiden Formeln übereinstimmend, da sich beide Formeln nur durch constante Zahlenfactoren unterscheiden. Auch führen beide Formeln in gleicher Weise zu dem Resultate, dass das Wärmeleitungsvermögen vom Drucke unabhängig ist, so weit dies vom Reibungscoefficienten und von der specifischen Wärme des Gases behauptet werden kann.

Ein wesentlicher Unterschied der beiden Theorien liegt aber darin, dass während nach Clausius sich das Wärmeleitungsvermögen proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur ändert, nach Maxwell's Theorie der Wärmeleitungscoefficient der absoluten Temperatur selbst proportional ist. Wir haben in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt, dass die neueren Versuche von Winkelmann weder zu Gunsten der einen noch der anderen Theorie entschieden haben. Aehnlich wie schon früher bei der inneren Reibung, stehen die auf experimentellem Wege gefundenen Gesetze nahezu in der Mitte zwischen den theoretischen Resultaten. Was den Haupteinwand betrifft, den wir bisher immer gegen die Maxwell'sche Grundlage der Gastheorie vorgebracht haben, dass nämlich die Abstossung der Molecüle umgekehrt der fünften Potenz ihres Abstandes nicht mit den Joule-Thomson'schen Ausströmungsversuchen übereinstimme, so wollen wir nicht verschweigen, dass Herr Prof. Boltzmann freundlicher Weise dem Verfasser dieses Buches brieflich mitgetheilt hat, dass er auf Rechnungswegen sich überzeugt habe, dass die Maxwell'sche Theorie diesen eben genannten Versuchen nicht widerspreche.

Es ist uns jedoch nicht gelungen, zu demselben Resultate zu gelangen. Auch scheint uns der von O. E. Meyer urgirte innere Widerspruch der neueren Maxwell'schen Theorie beachtenswerth, welcher darin liegt, dass das Gesetz über die Vertheilung der Geschwindigkeiten fordert, dass sich zwischen zwei Zusammenstössen die Molecüle mit constanter Geschwindigkeit und geradlinig, also unabhängig von der Einwirkung von Kräften bewegen, während das Gesetz über die Wirksamkeit der Kräfte, nach welchen sich die Molecüle umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung abstossen, bedingt, dass die Molecüle sich nie ganz

---

[1]) Boltzmann, Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolecülen. Separatabdruck aus dem Wiener Sitzungsber. Bd. 66, Abth. II (October 1872), S. 58.

frei bewegen, da die abstossenden Kräfte in endlicher Entfernung zwar sehr klein, aber doch nicht unendlich klein werden.

Die Formel, auf welche die neuere Maxwell'sche[1]) Untersuchung geführt hat, lautet, wenn man die nach Boltzmann nothwendige Correction anbringt:

$$K_0 = \frac{5}{4} \cdot \frac{\beta \cdot p_0}{(\varkappa - 1) \cdot \varrho_0 \cdot T_0} \cdot \frac{\eta}{s}.$$

Hierin ist die Wärmeleitungsfähigkeit K_0 in Arbeitsmaass gemessen, T bedeutet wie gewöhnlich die absolute Temperatur, $\varkappa$ das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Drucke und constantem Volumen, ϱ_0 die auf die Masseneinheit bezogene Dichtigkeit, s das specifische Gewicht des Gases, bezogen auf das der Luft $= 1$ und p_0 der Druck in Gewichtseinheiten, welcher auf die Flächeneinheit ausgeübt wird. β ist ein Coefficient, der für Gase, deren Molecüle zweiatomig sind, gleich 2 zu setzen ist.

Führt man auch hier den Werth des Reibungscoefficienten und der specifischen Wärme ein, so vereinfacht sich die Formel zu:

$$K = \frac{5}{2} \cdot \eta \cdot c_v \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 62)$$

Wir geben in nachfolgender Tabelle eine Zusammenstellung der nach den verschiedenen Formeln und der auf experimentellem Wege gefundenen Werthe der Wärmeleitungsfähigkeit. Es zeigt sich, dass die Clausius'schen absoluten Zahlen durchaus zu klein sind, und die aus Maxwell's Formel folgenden erheblich in entgegengesetzter Richtung abweichen.

---

1) Maxwell, Phil. Mag. 4. Serie. Bd. 35, S. 216 (1868).

Substanz	Reibungs-coefficient η_0	Specifische Wärme bei const. Druck c_p	$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$	Wärmeleitungscoefficienten bei 0^0									
				Beobachtet						Berechnet			
				Stefan		Winkelmann		Kundt und Warburg	Plank	nach Clausius Gl. 61)	nach Maxwell Gl. 62)	nach Meyer Gl. 66)	relativ
				absolut	relativ	absolut	relativ	relativ	relativ				
	$10^{-7} \times$			$10^{-7} \times$		$10^{-7} \times$				$10^{-7} \times$	$10^{-7} \times$	$10^{-7} \times$	
Kohlensäure .	150	0,191	1,305	—	0,64	317	0,60	0,59	0,65	233	546	336	0,71
Stickoxydul .	146	0,226	1,300	—	0,67	363	0,65	—	0,66	269	635	388	0,83
Aethylen . .	99	0,404	1,246	—	0,75	414	0,79	—	—	340	802	491	1,05
Stickoxyd . .	176	0,232	1,390	—	0,75	460	0,88	—	0,95	312	734	449	0,96
Kohlenoxyd .	176	0,245	1,409	—	0,98	510	0,98	—	—	325	765	468	1,00
Luft	182	0,237	1,405	558	1,00	525	1,00	1,00	1,00	326	767	470	1,00
Stickstoff . .	176	0,243	1,405	—	—	524	1,00	—	0,99	324	761	467	0,99
Sauerstoff . .	202	0,218	1,405	—	1,02	563	1,03	—	1,02	333	784	480	1,02
Ammoniak .	103	0,508	1,314	—	—	—	—	—	0,92	423	995	609	1,30
Sumpfgas . .	112	0,593	1,315	—	1,37	647	1,23	—	—	536	1268	773	1,65
Wasserstoff .	94	3,409	1,385	—	6,72	3324	6,33	6,54	6,68	2455	5787	3540	7,51

Für die übrigen Gase ausser Luft, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, die nicht von zweiatomigen Molecülen gebildet werden, stimmen, sofern man die Wärmeleitungsconstante der Luft gleich 1 setzt, auch nicht einmal die theoretisch erhaltenen Relativzahlen mit den auf experimentellem Wege ermittelten überein. Es stimmen zwar die Verhältnisse der Coefficienten dreiatomiger Gase unter sich wieder überein, wenn man z. B. Kohlensäure gleich 1 setzt, doch ist es nicht räthlich, hierauf grosses Gewicht zu legen, da die theoretische Berechnung dieser Zahlen wegen der Veränderlichkeit der specifischen Wärme mit der Temperatur überhaupt auf unsicherer Grundlage ruht.

Winkelmann hat aus den Coefficienten, welche die Abhängigkeit der Wärmeleitung in Gasen von der Temperatur bestimmen, sogar die Aenderung der specifischen Wärme einiger Gase und Dämpfe mit der Temperatur rückwärts zu ermitteln gesucht [1]).

Boltzmann hat in einer höchst interessanten Abhandlung: Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolecülen [2]) darauf aufmerksam gemacht, dass die Wärmeleitungsconstante der Gase auf theoretischem Wege überhaupt nicht mit Sicherheit numerisch berechnet werden kann, da man aus der Gastheorie ohne nähere Kenntniss der inneren Beschaffenheit der Molecüle nicht bestimmen kann, in welcher Weise sich die intramolecularen Bewegungen von Molecül zu Molecül fortpflanzen. Maxwell und auch Clausius setzen bei ihren Entwickelungen wenigstens stillschweigend voraus, dass sich die kinetische Energie der intramolecularen Bewegung verhältnissmässig ebenso rasch von Molecül zu Molecül übertrage, wie die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle. Es ist jedoch durchaus kein zwingender Grund vorhanden, welcher dazu nöthigte, anzunehmen, dass die Geschwindigkeiten, mit der die kinetische Energie der progressiven und der intramolecularen Bewegung geleitet wird, einander gleich seien.

Die aus Maxwell's Formeln berechneten Wärmeleitungsconstanten der Gase sind durchaus zu gross und daraus schloss auch schon Stefan, dass sich die intramoleculare Bewegung nur in geringerem Maasse an der Wärmeleitung betheilige, als dies von Maxwell vorausgesetzt wurde.

Boltzmann [3]) hat nun gefunden, dass, wenn die intramoleculare Bewegung gar nicht zur Wärmeleitung beitrüge, wenn sich die Molecüle also bei der Wärmeleitung wie einfache materielle Punkte verhielten, so müsste die Wärmeleitungsconstante eines Gases einen Werth haben, der, in Wärmemaass gemessen, durch folgende Formel dargestellt würde:

---

[1]) Winkelmann, Ueber die Wärmeleitung von Gasen und Dämpfen und die Abhängigkeit der specifischen Wärmen derselben von der Temperatur. Pogg. Ann. Bd. 159, S. 177 bis 198.

[2]) Sitzungsber. der Wiener Akademie. Bd. 66, S. 59.

[3]) Boltzmann, Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolecülen. Separatabdruck aus dem 66. Bd. der Wiener Sitzungsber. (October 1872), S. 58.

$$K_{\text{prog.}} = \frac{15 \cdot (\varkappa - 1) \cdot c_v \cdot \eta}{4} \quad \ldots\ldots \quad 63)$$

Hierin ist $K_{\text{prog.}}$ die unter den oben mitgetheilten Annahmen gültige Wärmeleitungsconstante, $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ das Verhältniss der specifischen Wärme c_p bei constantem Drucke zu c_v der bei constantem Volumen, η der Reibungscoefficient des Gases.

Aus der Maxwell'schen Hypothese ergiebt sich unter Annahme, dass die intramoleculare Bewegung sich in gleicher Weise wie die fortschreitende fortpflanze:

$$K_{\text{total}} = \frac{5}{2} \cdot c_v \cdot \eta \quad \ldots\ldots \quad 64)$$

Für Luft ergiebt sich, wenn man für c_v, $\varkappa$ und η die besten Zahlen von Röntgen und Kundt und Warburg benutzt:

$$K_{\text{prog.}} = 0{,}000048 \text{ und } K_{\text{total}} = 0{,}000080,$$

während Stefan durch seine Versuche:

$$K = 0{,}000055$$

fand.

Boltzmann zeigte nun, dass in Wirklichkeit:

$$\frac{3}{13} K_{\text{total}} + \frac{10}{13} K_{\text{prog.}},$$

was er mit $K \frac{3}{13}$ bezeichnet, Werthe liefert, welche von den experimentell gefundenen nicht wesentlich abweichen.

Boltzmann[1]) fügt übrigens ausdrücklich hinzu, dass es nicht in seiner Absicht gelegen hat, zu behaupten, dass das Verhältniss des Betrags, den die intramoleculare Bewegung zur Wärmeleitung wirklich liefert, zu dem, was sie nach Maxwell's Hypothese liefern müsste, für alle Gase genau denselben Werth haben müsse.

Möglicherweise kann ja dieses Verhältniss von Gas zu Gas verschieden sein. Jedenfalls aber ist zu constatiren, dass die bis jetzt über die Wärmeleitung von Gasen bekannten, auf experimentellem Wege bestimmten Zahlen genügend dargestellt werden können, wenn man:

$$K = \frac{3}{13} K_{\text{total}} + \frac{10}{13} K_{\text{prog.}} \quad \ldots\ldots \quad 65)$$

setzt.

Ausgehend von den Maxwell'schen Vertheilungsgesetzen der Geschwindigkeiten und der Annahme, dass die Molecüle sich beim Zusam-

---

[1]) Boltzmann, Bemerkungen über die Wärmeleitung der Gase. Pogg. Ann. Bd. 157, S. 463.

menstoss wie elastische Bälle verhielten, hat O. E. Meyer[1]) die Wärmeleitung der Gase untersucht. Er macht zunächst darauf aufmerksam, dass die Vorgänge bei der inneren Reibung der Gase und bei der Wärmeleitung derselben sehr nahe verwandt sind. Die Reibung besteht in einer Uebertragung fortschreitender Bewegung der Molecüle von Schicht zu Schicht; Wärmeleitung dagegen ist die Uebertragung innerer kinetischer Energie von Schicht zu Schicht. Das Problem der Wärmeleitung kann daher ganz analog durchgeführt werden, wie das der Reibung. Der einzige Unterschied besteht darin, dass man an Stelle der durch das Eindringen von Molecülen der einen Schicht in die andere Schicht übertragenen Bewegungsgrösse die gesammte innere kinetische Energie in Rechnung zu ziehen hat, welche die aus heisseren Schichten in benachbarte Schichten eintretenden Molecüle überführen.

Meyer hat hierbei von der Atombewegung abgesehen und nur die Molecularbewegung in Rechnung gezogen. Seine Rechnung ist also nur dann richtig, wenn nachgewiesen werden sollte, dass die Energie der intramolecularen Bewegungen sich ebenso rasch im Raume fortpflanzte, als die Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle.

Im Uebrigen schliesst sich der Gang der Entwickelung bei Meyer an den von Clausius eingeschlagenen Weg an, nur wird nirgends mit mittleren Geschwindigkeiten gerechnet, sondern es wird das Maxwell'sche Gesetz benutzt und überall wird die Summe und das Mittel erst am Schlusse der Rechnung gezogen, nicht von Schritt zu Schritt, wie wir dies vorhin mehrfach gethan haben. Dann ergiebt sich für den Wärmeleitungscoefficienten K das Integral[2]):

$$K = \frac{8}{9\sqrt{\pi}} \cdot N \cdot c_c \cdot a^{\frac{7}{2}} \cdot m^{\frac{7}{2}} \cdot \int_0^\infty w^5 \cdot \left(m w^2 - \frac{9}{4a}\right) \cdot e^{-a \cdot m \cdot w^2} \cdot dw,$$

worin:

$$a = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{1}{m \cdot \overline{v}^2},$$

und $\overline{v}$ die nach Meyer berechnete mittlere Geschwindigkeit ist (man sehe die Werthe von $\overline{v}$, Bd. 2, I, C, Gl. 49, S. 79).

Den Werth des Integrales hat Meyer durch mechanische Quadratur ermittelt und schliesslich:

---

[1]) Das Meyer'sche Werk: Die kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877, welches in ausserordentlicher Klarheit und Strenge die einschlagenden Fragen behandelt, erschien erst, nachdem der Druck und die Correctur dieses Abschnittes nahezu beendet waren. Es konnten daher nur noch an ganz wenigen Stellen die Resultate dieser Arbeit berücksichtigt werden. Ich bedaure dies um so mehr, als unsere beiderseitige Stellung zur zweiten Maxwell'chen Theorie genau die nämliche ist, und Meyer als der Erste angesehen werden muss, der die ältere Maxwell'sche Theorie consequent durchgeführt und gezeigt hat, dass die Folgerungen derselben den experimentell gefundenen Thatsachen mindestens nicht widersprechen.

[2]) Man sehe O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, S. 337.

$$K = 1{,}53 \cdot \eta \cdot c_v \quad \dots\dots\dots \quad 66)$$

bestimmt.

Für Molecüle, bei denen die Atomenergie sich mit einer Geschwindigkeit fortpflanzt, welche von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Energie der Translationsbewegung der Molecüle verschieden ist, benutzt Meyer[1]) eine Formel, welche ausgerechnet die Gestalt:

$$K = \frac{1{,}59\, \varkappa + 0{,}41}{2} \cdot \eta \cdot c_v \quad \dots\dots\dots \quad 67)$$

annimmt. Hierin bezeichnet $\varkappa$ den bekannten Quotienten der specifischen Wärmen.

Die vorhin erwähnte Boltzmann'sche Formel 65) in ähnlicher Weise ausgerechnet lautet:

$$K = \frac{75 \cdot \varkappa - 60}{26} \cdot \eta \cdot c_v \quad \dots\dots\dots \quad 68)$$

Die Uebereinstimmung der nach diesen Formeln berechneten absoluten und relativen Wärmeleitungscoefficienten mit den Beobachtungsresultaten zeigt nachstehende Tabelle.

Auf die zum Theil erheblichen Abweichungen kann kein grosses Gewicht gelegt werden, da in die Bestimmung von K die drei Werthe c_p, $\varkappa$ und η eingehen, deren experimentell gefundenen Werthe sämmtlich nicht sehr zuverlässig sind.

Einen erheblichen Werth legen wir keiner von den beiden Formeln 67) und 68) bei, da sie beide ziemlich willkürlich gebildet sind.

O. E. Meyer sucht die Berechtigung seiner Formel durch Betrachtungen zu unterstützen, welche auf der Kekulé'schen Ansicht beruhen, dass die Molecüle chemischer Verbindungen nicht mit einem kugelförmig zusammengeballten Knäuel von Atomen, sondern vielmehr einer Kette vergleichbar seien.

---

[1]) Man sehe O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, S. 198.

Tabelle der Wärmeleitungscoefficienten einiger Gase (bei 0°).

	Absolut				Relativ				
	Beobachtet		Berechnet		Beobachtet			Berechnet	
	Stefan	Winkelmann	nach Meyer Gl. 67)	nach Boltzmann Gl. 68)	Stefan	Plank	Winkelmann	nach Meyer Gl. 67)	nach Boltzmann Gl. 68)
	$10^{-7} \times$	$10^{-7} \times$	$10^{-7} \times$	$10^{-7} \times$					
Kohlensäure	—	317	272	320	0,64	0,65	0,60	0,67	0,60
Stickoxydul	—	363	315	366	0,67	0,66	0,65	0,77	0,68
Aethylen	—	414	382	413	0,75	—	0,79	0,94	0,77
Stickoxyd	—	460	385	500	—	0,95	0,88	0,95	0,93
Kohlenoxyd	—	510	406	538	0,98	—	0,98	1,00	1,00
Luft	558	525	406	536	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Stickstoff	—	524	405	534	—	0,99	1,00	1,00	1,00
Sauerstoff	—	563	414	547	1,02	1,02	1,03	1,02	1,02
Ammoniak	—	—	498	590	—	0,92	—	1,23	1,10
Sumpfgas	—	647	631	750	1,37	—	1,23	1,56	1,40
Wasserstoff	—	3324	3023	3914	6,72	6,68	6,33	7,45	7,30

13. Ueber die Wärmeleitung in Gasgemengen.

Da bei Versuchen über Wärmeleitung in Gasen die Berücksichtigung des Fehlers eine grosse Rolle spielt, welcher dadurch entsteht, dass fremde Gase dem zu untersuchenden beigemengt sind, so ist es nicht uninteressant auch die experimentellen Arbeiten hierüber und die theoretischen Versuche kennen zu lernen, welche über die Wärmeleitungsfähigkeit von Gasgemischen angestellt worden sind. Stefan hat aus den Grundlagen, auf denen die Maxwell'sche zweite Gastheorie beruht, eine Formel für das Wärmeleitungsvermögen eines Gemisches von Wasserstoff und Sauerstoff aufgestellt. Die Ableitung der Formel ist bis jetzt noch nicht mitgetheilt worden. Bezeichnet C eine Constante, N_1 die Anzahl der Wasserstoffmolecüle, N_2 die der Sauerstoffmolecüle, welche sich in der Volumeneinheit des Gemisches finden, so ist das Wärmeleitungsvermögen:

$$L = C \cdot \frac{7{,}38\ N_1^2 + 11{,}56\ N_1 \,.\, N_2 + 2{,}71\ N_2^2}{10{,}11\ N_1^2 + 33{,}07\ N_1 \,.\, N_2 + 26{,}03\ N_2^2}.$$

Diese Formel ist jedoch durch eine Reihe von Versuchen, welche Plank[1]) unter Stefan's Leitung und mit dessen Apparaten angestellt hat, nicht bestätigt worden.

Plank fand nämlich, das Wärmeleitungsvermögen der Luft gleich 1 gesetzt, wenn *m* Volumen H mit *n* Volumen O bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur gemengt worden sind, für:

3 H + 1 O	4,24
2 H + 1 O	3,70
1 H + 1 O	2,77
H + 2 O	2,08
H + 3 O	1,76

Eine andere Formel, welche unter Annahmen entwickelt ist, welche von dem Verfasser nicht mitgetheilt worden sind, lautet (Luft = 1):

$$L = 5{,}6\ \frac{0{,}326\ N_1^2 + 0{,}453\ N_1 \,.\, N_2 + 0{,}119\ N_2^2}{0{,}264\ N_1^2 + 0{,}894\ N_1 \,.\, N_2 + 0{,}666\ N_2^2}.$$

Diese giebt leidlich übereinstimmende Zahlwerthe, nämlich für obige Mischungsverhältnisse in derselben Reihenfolge:

4,39, 3,79, 2,81, 2,06, 1,76.

Einige andere Versuche Plank's über die Wärmeleitung eines Gemisches von Kohlensäure und Sauerstoff, also zweier Gase, deren Leitungsvermögen nicht zu sehr verschieden ist, ergeben das Resultat, dass man das Leitungsvermögen des Gemisches mit grösser Annäherung nach dem Principe des arithmetischen Mittels aus den Wärmeleitungscoefficienten der Bestandtheile berechnen kann.

1) J. Plank, Versuche über das Wärmeleitungsvermögen von Gasgemengen. Sitzungsbericht der Wiener Akad. Bd. 72 (Juliheft 1875).

G. Die Fortpflanzung des Schalles.

1. Die zu Grunde liegenden Hypothesen.

Wir haben in einem der vorhergehenden Abschnitte (man sehe Bd. 2, I, C, S. 44) schon erwähnt, dass Jochmann und mit ihm Andere als ein weiteres Argument gegen die kinetische Gastheorie vorgebracht haben, dass die hydrodynamischen Grundgleichungen, auf denen die mathematische Theorie des Schalles beruht, in der neuen Gastheorie nicht mehr gültig seien, und dass daher die Fortpflanzung des Schalles eine Erklärung aus dieser Theorie gar nicht finden könne. Wir werden im Folgenden nachweisen, dass dem nicht so ist. Zunächst müssen wir jedoch in Betracht ziehen, ob denn die bis jetzt als gültig allgemein anerkannte Ableitung durchaus frei von Hypothesen gewesen ist, oder ob nicht auch diese auf gewissen Annahmen beruhe, denen man analoge in der Gastheorie gegenüberstellen könne.

Die beiden Fundamentalgleichungen für die Fortpflanzung des Schalles sind bekanntlich die folgenden:

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} = v^2 \cdot \left(\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{d^2\varphi}{dz^2}\right) \quad \ldots \ldots \quad 1)$$

und:

$$\gamma = -\frac{1}{v^2} \cdot \frac{d\varphi}{dt} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

und dieselben sind mit Hülfe des leitenden Gedankens entwickelt worden, dass die Gasmassen aus ruhenden Theilchen bestehen, denen vom tönenden Körper periodisch sehr kleine Geschwindigkeiten mitgetheilt werden.

Nach der neueren Gastheorie aber denken wir uns, dass die Gase und Dämpfe von Molecülen gebildet werden, welche sich mit sehr grossen Geschwindigkeiten nach allen möglichen Richtungen hin bewegen und gegen einander und gegen die Gefässwände fortwährend anstossen. Auf ein solches System von Molecülen ist allerdings die frühere Betrachtungsweise nicht mehr anwendbar, und die oben erwähnten Differentialgleichungen verlieren somit ihre Grundlage.

Da nun aber die alte Theorie des Schalles zu wichtigen Resultaten geführt hat, welche nahezu allseitig von der Erfahrung bestätigt sind, so könnte man, da man sich schwer entschliessen wird, eine so vielseitig erprobte Theorie fallen zu lassen, leicht geneigt sein, die neuere Gastheorie zu verwerfen. Denkt man sich nämlich ein Gas aus Molecülen bestehend, welche sich mit grossen Geschwindigkeiten durcheinander

bewegen, und deren Geschwindigkeiten nur durch gegenseitige Stösse, oder durch Stösse gegen feste Körper geändert werden, so erscheint es unzulässig, anzunehmen, dass diese Molecüle in der Nähe eines schwingenden Körpers selbst in Schwingungen gerathen.

Nimmt man nun an, dass die Zeit, welche zu einem Stosse zweier Molecüle oder eines Molecüles mit dem tönenden Körper erforderlich ist, Null sei, so würde der schwingende Körper keinen wesentlichen Einfluss auf die bewegten Molecüle hervorbringen können, gleichviel ob derselbe tönte, oder ob derselbe in Ruhe wäre. Es scheint demnach nicht nur, als ob in der neueren Gastheorie für fortschreitende Schallwellen keine Möglichkeit vorläge, sondern als ob sogar die Schwingungen eines tönenden Körpers keinen merklichen Einfluss ausüben könnten. Wäre aber ausserdem die fortschreitende Bewegung der Molecüle eines Gases die Ursache der Fortpflanzung des Schalles, so müsste die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles gleich der Geschwindigkeit sein, mit der die Molecüle selbst fortschreiten.

Für die Geschwindigkeit des Schalles in einem Gase hat man aber die Formel gefunden:

$$v = 332 \, . \sqrt{\frac{T}{274 \, . \, d}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

und für die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Molecüle nach Clausius (man sehe S. 38, Gl. 9):

$$u = 485 \, . \sqrt{\frac{T}{274 \, . \, d}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 4)$$

wenn T die absolute Temperatur des Gases und d dessen Dichte, die der Luft gleich 1 gesetzt, bezeichnet.

Beide Formeln, obgleich sie nicht identisch sind, zeigen eine grosse formelle Verwandtschaft.

Wesentlich anders gestalten sich ähnliche Betrachtungen, wenn man annimmt, dass die Zeit, welche zu einem Stosse nöthig ist, nicht, wie man sich häufig vorstellt, wirklich Null sei, sondern wenn man annimmt, dass zu jedem Stosse eine, wenn auch äusserst kleine, so doch immerhin bestimmte Zeit nöthig ist [1]).

Zunächst erkennt man sofort, dass wenn jeder der ungemein grossen Anzahl von Stössen, welche in jeder kleinen Zeit zwischen den Molecülen erfolgen, eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, die Geschwindigkeit, mit der sich der Schall fortpflanzt, geringer sein muss, als der Mittelwerth der Geschwindigkeit, mit der sich die Molecüle fortschreitend bewegen. Der Unterschied zwischen den Werthen v und u erklärt sich hieraus sofort. Auch kann man dann nicht mehr annehmen, dass sich

[1]) Denkt man sich, dass irgend welche Kräfte zwischen den Molecülen thätig sind, so versteht es sich von selbst, dass die Zeit, während der sich zwei Molecüle in der gegenseitigen Wirkungssphäre bewegen, nicht vollkommen gleich Null sein kann.

die Theile des tönenden Körpers in Beziehung zu den anstossenden Molecülen wie die eines ruhenden Körpers verhielten, sondern man kann behaupten, dass die Geschwindigkeiten, welche verschiedene Theile besitzen, auf die Geschwindigkeit der anstossenden Molecüle einen Einfluss ausüben werden. Die Geschwindigkeiten der reflectirten Molecüle werden nämlich bald etwas grösser, bald etwas kleiner, als vor dem Stosse sein, je nach dem der angestossene Theil des tönenden Körpers sich mit den anstossenden Molecülen in entgegengesetzter oder in gleicher Richtung bewegt. Hieraus ergeben sich periodische Druckänderungen, welche auf das Trommelfell übertragen werden und dort die Schallempfindung vermitteln.

Selbstverständlich folgen sich diese Druckänderungen in denselben Zeitintervallen wie die Schwingungen des tönenden Körpers, und daher rührt der Unterschied zwischen hohen und tiefen Tönen. Die Geschwindigkeiten, mit denen sich die schwingenden Theile des tönenden Körpers bewegen, hängen von der Amplitude dieser Schwingungen ab. Das Gleiche wird auch mit den Druckänderungen auf dem Trommelfelle stattfinden; dadurch erklären sich die Unterschiede, die wir als Intensitätsverschiedenheiten der Töne auffassen. Auch die mehr oder minder complicirte Weise, in der jede einzelne Schwingung erfolgt, wird eine ganz entsprechende Aenderung der Geschwindigkeiten der Molecüle und damit auch des Druckes auf das Trommelfell nach sich ziehen, und somit erklären sich auch in einfacher Weise die Unterschiede der Klangfarbe.

Man erkennt schon aus diesen vorläufigen Andeutungen, dass die Fortpflanzung des Schalles kein Problem ist, dessen Erklärung aus der Gastheorie principielle Schwierigkeiten entgegenstehen.

2. Die Ableitung der Grundgleichungen für die Fortpflanzung des Schalles[1]).

Der hier einzuschlagende Weg ähnelt dem ungemein, den zuerst Clausius betreten hat, um die Wärmeleitung in einer zwischen zwei parallelen Wänden eingeschlossenen Gasschicht zu untersuchen. Durch die Ungleichheit der Temperatur bleibt die vorhin allseitig gleichartige Vertheilung der grösseren und kleineren Geschwindigkeiten auf die verschiedenen Bewegungsrichtungen nicht mehr bestehen, sondern die von der wärmeren Wand kommenden und sich nach der kälteren Wand hin bewegenden Molecüle besitzen durchschnittlich eine etwas grössere Geschwindigkeit, als die sich in entgegengesetzter Richtung bewegenden Molecüle. Setzt man also die Bewegungen aller in fortwährenden gegen-

1) Wir folgen hier in der Hauptsache einer sehr interessanten Abhandlung von J. L. Hoorweg, Sur la propagation du son après la nouvelle théorie des gaz. Archive Néerlandaises. Bd. 11, S. 131 bis 177.

seitigen Anstössen sich durchkreuzenden Molecüle zusammen, so würde noch eine kleine Geschwindigkeit übrigbleiben, welche von der heisseren nach der kälteren Wand hin gerichtet ist. Clausius hat gezeigt, auf welche Weise, wenn man sich damit begnügt, für jede Richtung die mittlere Geschwindigkeit zu bestimmen, man den Bewegungszustand in einer zwischen beiden Begrenzungsebenen liegenden Parallelschicht leicht ermitteln kann.

Der Einfachheit der Betrachtung wegen denkt man sich zunächst, dass sich die Molecüle nach allen denkbaren Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit bewegen. Wir wissen ja von früher her, dass diese Vorstellung nicht ganz streng ist; wir fanden aber überall, dass sich die auf Grund der Voraussetzung gleicher Moleculargeschwindigkeit entwickelten Formeln höchstens durch von der Einheit wenig verschiedene constante Factoren von den Ergebnissen unterscheiden, welche sich ergeben, wenn man das der Wahrheit näher kommende Maxwell'sche Gesetz über die Vertheilung der Geschwindigkeiten zu Grunde legt.

Dieser allseitig gleichen Geschwindigkeit fügt man eine für alle Molecüle gleiche und gleichgerichtete Geschwindigkeitscomponente hinzu, die von der wärmeren nach der kälteren Wand hingeht. Hierauf bestimmt man nach Clausius zunächst den Zustand der Molecüle, welche eine bestimmte Schicht aussendet, hierauf den der in der Schicht enthaltenen Molecüle und endlich mit Hülfe dieser beiden Grundlagen die lebendige Kraft der Molecüle, welche in der Zeiteinheit durch eine beliebige Ebene hindurchgehen. In ihren wesentlichen Zügen lässt sich diese Betrachtungsweise auch auf den hier zu untersuchenden Fall anwenden.

Aehnlich wie die Geschwindigkeit der Molecüle eines Gases durch die heissere Wand beeinflusst wird, wirkt auch die Oberfläche des tönenden Körpers. Um den Bewegungszustand der Gasmolecüle in der Nähe eines tönenden Körpers zu finden, fügen wir der anfänglich gleichen nach allen möglichen Seiten hin gerichteten Geschwindigkeit eine kleine auf der tönenden Fläche normale Geschwindigkeitscomponente hinzu, welche für alle in der nämlichen Schicht befindlichen Molecüle gleich ist, und ihren Ursprung den Schwingungen des tönenden Körpers verdankt.

Wir denken uns der Bequemlichkeit der Rechnung wegen diesen tönenden Körper als eine sehr kleine Kugeloberfläche, deren Mittelpunkt wir zum Ursprunge eines rechtwinkligen Coordinatensystemes wählen.

Wir nennen die ursprüngliche, für alle Molecüle gleich angenommene Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung u und die Componente derselben nach den drei Coordinatenaxen p, s und w. Die Grössen $\frac{d\varphi}{dx}$, $\frac{d\varphi}{dy}$, $\frac{d\varphi}{dz}$ mögen die Componenten der durch die Schallbewegung hinzutretenden Geschwindigkeit sein. Die Resultante dieser sämmtlichen Ge-

schwindigkeiten bezeichnen wir mit U und die Componenten derselben mit P, S und W. Es ergeben sich somit die Gleichungen:

$$P = p + \frac{d\varphi}{dx}, \quad S = s + \frac{d\varphi}{dy}, \quad W = w + \frac{d\varphi}{dz} \quad . \; . \; . \quad 5)$$

aus denen man ableitet:

$$U = \left\{u^2 + \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2 + 2p \cdot \frac{d\varphi}{dx} + 2s \cdot \frac{d\varphi}{dy} \right.$$
$$\left. + 2w \cdot \frac{d\varphi}{dz}\right\}^{\frac{1}{2}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 6)$$

Dies ist der Ausdruck für die Geschwindigkeit der durch die Schwingungen der Schallquelle geänderten Bewegung der Molecüle.

Bezeichnet man ferner mit λ den Cosinus des Winkels, den die Bewegungsrichtung eines Molecüles mit der X-Axe einschliesst, ehe die Schallquelle wirkt, und mit μ den Werth, den dieser Cosinus annimmt, wenn die Bewegungen der Molecüle durch gleichzeitig stattfindende Schwingungen der Schallquelle geändert werden, so gilt noch die Gleichung:

$$U \, . \, \mu = u \, . \, \lambda + \frac{d\varphi}{dx} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 7)$$

Um zu ermitteln, auf welche Weise die Molecüle auf die verschiedenen Bewegungsrichtungen vertheilt sind, denken wir uns eine Kugeloberfläche mit dem Radius 1 gezogen. Analog mit dem schon früher von Clausius eingeschlagenen Verfahren würde dann die Anzahl Molecüle, die sich in Richtungen zur X-Axe bewegen, deren Cosinus zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegt, von der Gesammtzahl der Bruch $\frac{1}{2} d\lambda$ sein, so lange die Schallquelle nicht mit wirkt. Denken wir uns aber, dass der tönende Körper schwingt und seine Bewegungen die der Molecüle beeinflussen, so steht die Anzahl Molecüle, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegt, zur Gesammtzahl in demselben Verhältnisse, in welchem:

$$\frac{1}{2} H \, . \, d\mu$$

zur Einheit steht.

Um diese Grösse H zu finden, hat man bekanntlich nur zu beachten, dass der Cosinus λ durch die Hinzufügung der Geschwindigkeit $\frac{d\varphi}{dx}$ in den Cosinus μ übergeht, so dass dieselbe Anzahl Molecüle, deren Bewegungsrichtung vorher zwischen der Grenze λ und $\lambda + d\lambda$ lag, nunmehr zwischen der Grenze μ und $\mu + d\mu$ enthalten ist. Hieraus folgt, dass:

$$\frac{1}{2} H \, . \, d\mu = \frac{1}{2} d\lambda,$$

oder:

$$H = \frac{d\lambda}{d\mu} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

ist.

Nach der vorhin erwähnten Gleichung 7) ist aber:

$$\lambda = \frac{U \,.\, \mu - \frac{\partial \varphi}{\partial x}}{u}$$

und somit:

$$H = \frac{U}{u} + \frac{\mu}{u} \cdot \frac{dU}{d\mu} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9)$$

Wir betrachten nun eine irgendwie begrenzte Flächeneinheit, welche in einer zur X-Axe im Abstande x gezogenen Normalebene gelegen ist und construiren ausserdem eine durch eine parallele, um dx von der vorigen abstehende Flächeneinheit begrenzte Schicht. Dann ist dx das Volumen dieser Schicht und $N \,.\, dx$ die Anzahl der in derselben enthaltenen Molecüle, wenn N die Anzahl Molecüle bezeichnet, die in einer Volumeneinheit an dem betrachteten Orte enthalten sein würde. Von diesen $N \,.\, dx$ Molecülen bewegen sich aber:

$$\frac{1}{2} \cdot N \,.\, H \,.\, dx \,.\, d\mu$$

unter Winkeln zur X-Axe, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen.

Um zu ermitteln, wie viele Molecüle in der Zeiteinheit durch die zuerst genannte Flächeneinheit hindurchgehen, muss man die Zeit in Betracht ziehen, welche jedes Molecül braucht, um durch die Schicht hindurch zu gehen. Diese Zeit ist $\frac{dx}{\mu \,.\, U}$. Die Anzahl Molecüle, welche sich in einem gegebenen Augenblicke in der Schicht befinden, verhält sich zu der, welche in der Zeiteinheit durch diese Schicht hindurchgehen, wie die vorhin genannte kleine Zeit zur Zeiteinheit. Man muss den Ausdruck $\frac{1}{2} \cdot H \,.\, N \,.\, dx \,.\, d\mu$ demnach durch $\frac{dx}{\mu \,.\, U}$ dividiren, um die Anzahl Molecüle zu erhalten, welche in der μ Richtung in einer Secunde durch die gedachte Flächeneinheit hindurch gehen.

Man findet somit für die Gesammtzahl Molecüle, welche in allen möglichen Richtungen durch die Schicht hindurchgehen:

$$\frac{1}{2} \cdot \int_{-1}^{+1} \frac{N \,.\, H \,.\, dx \,.\, d\mu}{\frac{dx}{\mu \,.\, U}} = \frac{1}{2} \cdot \int_{-1}^{+1} N \,.\, H \,.\, U \,.\, \mu \,.\, d\mu.$$

Nach den Gleichungen 7) und 8) ist diese Anzahl gleich:

$$\frac{1}{2} N \cdot \int_{-1}^{+1} \left(u \cdot \lambda \cdot d\lambda + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot d\lambda \right) = N \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

so dass, wenn man die Gasdichte im betrachteten Punkte mit ϱ bezeichnet, die Masse der Molecüle, welche in einer Secunde durch diese Flächeneinheit hindurchgehen, durch den Ausdruck:

$$\varrho \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

dargestellt wird.

In gleicher Weise findet man, dass die Massen der Molecüle, welche in der Zeiteinheit durch eine im Abstande y zur Y-Axe normale Flächeneinheit hindurchgehen, gleich:

$$\varrho \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y}$$

ist.

Für eine im Abstande z normale Flächeneinheit beträgt diese Masse:

$$\varrho \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z}.$$

Wir construiren nun ferner in einem Punkte, der durch die Coordinaten x, y, z bestimmt ist, ein Parallelepiped, von dem drei in diesem Punkte zusammenstossende Kanten gleich dx, dy, dz sind. Durch die eine zur YZ-Ebene parallele Begrenzungsebene dieses Parallelepipeds geht demnach in der Zeit dt eine Anzahl Molecüle, deren Masse:

$$\varrho \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot dy \cdot dz \cdot dt$$

beträgt. Durch die zweite geht:

$$\left(\varrho \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \left(\varrho \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)}{\partial x} \cdot dx \right) \cdot dy \cdot dz \cdot dt.$$

Der Ueberschuss der ersten Masse über die zweite ist:

$$-\frac{\partial \left(\varrho \cdot \frac{\partial \varphi}{dx} \right)}{\partial x} \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt.$$

Auf gleiche Weise findet man den Ueberschuss der Massen der Molecüle, welcher durch eine der XY-Ebene parallele Ebene mehr hindurchgeht, als durch die andere, gleich:

$$-\frac{\partial \left(\varrho \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)}{\partial z} \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt.$$

Endlich erhält man für den Ueberschuss, der durch die eine der

Ebenen, die der XZ-Ebene parallel sind, mehr an Molecülmassen hindurchgeht, als durch die andere:

$$-\frac{\partial\left(\varrho\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)}{\partial y}\cdot dx\,.\,dy\,.\,dz\,.\,dt.$$

Die Summe dieser drei Ausdrücke, dividirt durch das Volumen des Parallelepipeds, giebt die Dichtenänderung in dem Punkte, dessen Coordinaten x, y, z sind; dieser Quotient ist demnach der partielle Differentialquotient der Dichte nach der Zeit, so dass man die Gleichung aufstellen kann

$$\frac{\partial\varrho}{\partial t}+\frac{\partial\left(\varrho\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)}{\partial x}+\frac{\partial\left(\varrho\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)}{\partial y}+\frac{\partial\left(\varrho\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)}{\partial z}=0\quad.\quad 10)$$

Die Dichtenänderungen werden naturgemäss nur sehr klein sein können, und demnach wird man:

$$\varrho=\varrho_0\,.\,(1+\gamma)\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\quad 11)$$

setzen können, wobei γ die sehr kleine Verdichtung bezeichnet. Aber auch die Werthe $\frac{\partial\varphi}{\partial x}$ etc. werden sehr kleine Grössen sein, so dass man ohne wesentlichen Fehler Ausdrücke von der Form $\gamma\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}$ u. s. f. wird vernachlässigen können. Berücksichtigt man dies, so nimmt unsere Gleichung die Form an:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial t}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}=0\;.\;.\;.\;.\;.\;.\quad 12)$$

Untersuchen wir nun zunächst, was die Ausdrücke $\frac{\partial\varphi}{\partial x}$ u. s. f. bedeuten. Dieselben rühren her von der Schallquelle und sind nichts Anderes, als die Geschwindigkeiten der schwingenden Theile des tönenden Körpers, modificirt durch den Umstand, dass die von der kleinen schwingenden Fläche ausgesendete lebendige Kraft sich allmählich über immer grössere und grössere Räume ausbreitet. Diese Grössen müssen demnach goniometrische Functionen von $\left(t-\frac{r}{v}\right)$ sein, dividirt durch irgend eine Potenz der Distanz, so dass man für φ z. B. eine Form ähnlich der folgenden vermuthen könnte:

$$\varphi=\frac{C.\cos\left\{\frac{2\pi}{T}\cdot\left(t-\frac{r}{v}\right)\right\}}{r^n},$$

oder vielmehr, da wir vorausgesetzt haben, dass die Schwingungen von einer kleinen Körperfläche ausgehen, deren Radius σ ist, von der Form:

$$\varphi = \frac{C.\cos\left\{\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r-\sigma}{v}\right)\right\}}{r^n} \quad \ldots\ldots\ 13)$$

Hieraus folgt, wenn l die Wellenlänge bezeichnet:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial r} = + \frac{1}{r^n}\cdot\left[\frac{2\pi C}{l}\cdot\sin\left\{\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r-\sigma}{v}\right)\right\} - \frac{n\,.\,C}{r}\right.$$
$$\left.\cdot\cos\left\{\frac{2\pi}{T}\cdot\left(t - \frac{r-\sigma}{v}\right)\right\}\right] \quad \ldots\ldots\ 14)$$

und da dieser Ausdruck für $r = \sigma$ die Geschwindigkeit V der schwingenden Kugelfläche geben muss, so erhält man:

$$V = \frac{1}{\sigma^n}\cdot\left\{\frac{2\pi C}{l}\cdot\sin\frac{2\pi t}{T} - \frac{n C}{\sigma}\cdot\cos\frac{2\pi t}{T}\right\} \quad \ldots\ 15)$$

Für die auf der Oberfläche vertheilte lebendige Kraft ergiebt sich der Werth:

$$2\pi m\cdot\left\{\frac{4\pi^2\,.\,C^2}{l^2\,.\,\sigma^{2n-2}}\cdot\sin^2\frac{2\pi t}{T} + \frac{n^2\,,\,C^2}{\sigma^{2n}}\cdot\cos^2\frac{2\pi t}{T} - \frac{4\pi^2 C^2}{l\,.\,\sigma^{2n-1}}\right.$$
$$\left.\cdot\sin\frac{2\pi t}{T}\cdot\cos\frac{2\pi t}{T}\right\}.$$

Will man vermeiden, dass nach Ablauf der Zeit $\frac{1}{4}\,T$ die kinetische Energie wegen der Kleinheit von σ auf der Oberfläche unendlich gross werde, so muss man:

$$2n - 2 = 0$$

oder:

$$n = 1$$

setzen.

Daraus folgt:

$$\varphi = \frac{F\left(t - \frac{r}{v}\right)}{r} \quad \ldots\ldots\ldots\ 16)$$

worin F irgend eine periodische Function ist. Alsdann ist:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = \frac{F'\left(t - \frac{r}{v}\right)}{r\,.\,v^2} \quad \ldots\ldots\ 17)$$

so dass:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial t} = -\frac{F'}{r\,.\,v^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ 18)$$

oder:

$$\gamma = -\frac{1}{v^2}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial t} \quad \ldots\ldots\ldots\ 19)$$

und somit:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = v^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}\right) \quad \ldots\ldots \quad 20)$$

wird.

Wir gelangen somit auf dieselben Fundamentalformeln 1) und 2) (S. 209) zurück, welche immer als Ausgang für die Entwickelung der Theorie des Schalles gedient haben.

Die Function φ hat jedoch jetzt eine etwas andere Bedeutung, als vorher. Die Differentialquotienten nach x, y, z sind jetzt nicht mehr die Componenten der wirklichen Geschwindigkeiten der Molecüle der Luft, sondern es sind die Componenten der Aenderungen, welche die wirklichen Geschwindigkeiten durch die Einwirkung der Schallschwingungen erleiden.

3. Einige weitere Consequenzen.

Aus den Ausdrücken, welche wir für die Massen der Molecüle erhalten haben, die in einer Secunde durch eine einer Coordinatenebene parallele Flächeneinheit hindurchgehen, und aus der Natur der Function φ folgt, dass, wenn man sich um die Schallquelle eine concentrische Kugelfläche mit dem Radius r construirt denkt, die Masse der Molecüle, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit dieser Kugelfläche hindurchgeht, durch:

$$\varrho \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r}$$

ausgedrückt werden kann.

Daraus ergiebt sich der Vorgang, welcher stattfindet, ganz von selbst. Während unter gewöhnlichen Umständen in jedem Augenblicke ebenso viele Molecüle in positiver als in negativer Richtung durch jede solche Flächeneinheit hindurchgehen, ist dies nicht mehr der Fall, sobald die Schallquelle tönt. Alsdann gehen durch jede um diese Schallquelle construirte Kugelfläche verschiedene Molecülmassen, deren Betrag von der periodischen Function $\frac{\partial \varphi}{\partial r}$ abhängt.

In dieser etwas veränderten Auffassung wird man nach wie vor, auch in der neuen Theorie, von kugelförmigen Wellen und schwingenden Bewegungen reden können.

Die Verdichtung ist:

$$\gamma = -\frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{1}{v^2 \,.\, r} \cdot F'\left(t - \frac{r}{v}\right),$$

so dass, wenn man beispielsweise:

$$\varphi = C \,.\, \sin \frac{2\pi}{T} \cdot \left(t - \frac{r}{v}\right)$$

setzt:

$$\gamma = -\frac{2\pi C}{v^2 \,.\, r \,.\, T} \cdot \cos\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{v}\right)$$

wird.

Daraus folgt, dass an jedem Orte eine Verdichtung kurz darauf in eine Verdünnung übergeht, und dass die Punkte, welche gleichzeitig denselben Verdichtungszustand zeigen, solche Punkte sind, deren Abstand vom Centrum $n \times v \,.\, T$ beträgt. Es besteht demnach eine regelmässige Abwechslung von Verdichtungen, gerade so, wie man das schon immer angenommen hat.

Ein Punkt bedarf noch der Erläuterung. Wir haben angedeutet, dass dadurch, dass die Stösse eine gewisse Zeit in Anspruch nehmen, die Moleculargeschwindigkeit u bei der Fortpflanzung des Schalles durch die Geschwindigkeit v, die kleiner als u ist, zu ersetzen sei. Wir müssen uns auch noch davon überzeugen, ob diese Annahme, dass jeder Stoss eine gewisse Dauer besitze, nicht zu Widersprüchen führen könne.

Ist ε der von einem Molecüle durchschnittlich zwischen zwei Stössen durchlaufene Weg, so ist die mittlere Anzahl von Stössen, welche ein Molecül in der Zeiteinheit erfährt, gleich $\frac{u}{\varepsilon}$. Dauert nun jeder einzelne Stoss die sehr kleine Zeit τ, so wird in jeder Secunde durch die Stösse die Zeit $\frac{u}{\varepsilon} \cdot \tau$ in Anspruch genommen. Von diesem Zeitverluste aber rührt der Unterschied zwischen u und v her; demnach erhält man für jede Distanz r die Gleichung:

$$\frac{r}{u} + \frac{r}{u} \cdot \frac{u \,.\, \tau}{\varepsilon} = \frac{r}{v}$$

oder:

$$\tau = \varepsilon \cdot \frac{u - v}{u \,.\, v} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 21)$$

Setzt man nun selbst die grösste für 0° C. berechnete Zahl für u ein, nämlich nach Clausius:

$$u = 485 \text{ m}$$

und ferner:

$$v = 332 \text{ m},$$
$$\varepsilon = 0{,}00000007 \text{ m},$$

so ergiebt sich:

$$\tau = 7 \,.\, 10^{-12} \text{ Secunden.}$$

Die durchschnittlich zwischen zwei Zusammenstössen liegende Zeit ϑ beträgt:

$$\vartheta = \frac{\lambda}{v} = \frac{7 \,.\, 10^{-8}}{447} = 160 \,.\, 10^{-12} \text{ Secunden.}$$

Hiervon würde τ beinahe $\frac{1}{23}$ sein, was nicht sehr wahrscheinlich ist.

4. Die Berechnung der Intensität.

Vorstehende Betrachtungen sind für unseren Zweck insofern eigentlich vollständig ausreichend, als sie zu den bekannten Formeln zurückgeführt haben, auf welchen von Airy, Helmholtz und Anderen die mathematische Theorie des Schalles aufgebaut worden ist. Einige Punkte bedürfen jedoch ebenfalls noch einer etwas eingehenderen Untersuchung.

Zunächst betrifft dies die Druckänderungen, welche auf dem Trommelfelle durch die Schwingungen der Schallquelle hervorgerufen werden.

Um die Anzahl Molecüle zu finden, welche in der Zeit dt auf das Trommelfell treffen, betrachten wir zunächst wieder diejenigen, deren Bewegungsrichtungen mit der Normalen auf die Membran Winkel einschliessen, deren Cosinus zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen. Die auf das Trommelfell normale Geschwindigkeitscomponente ist $u \,.\, \lambda$. Zunächst stellen wir uns einmal vor, die Molecüle ständen ruhig, und das Trommelfell bewege sich in einer der Bewegungsrichtung der Molecüle entgegengesetzten Richtung mit derselben Geschwindigkeit $u \,.\, \lambda$. Dann durchliefe die Membran in der Zeit dt den Weg $u \,.\, \lambda \,.\, dt$. Wäre N die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle, so wäre die Zahl der in der Zeit dt vom Trommelfelle getroffenen Molecüle gleich $N . u . \lambda . dt$. Der Stoss jedes λ Molecüles übt einen Druck $mu\lambda$ aus; der Druck $p . dt$, den sämmtliche λ Molecüle in der Zeit dt ausüben, ist demnach:

$$p \,.\, dt = N \,.\, m \,.\, u^2 \,.\, \lambda^2 \cdot dt.$$

Die Zahl n sämmtlicher λ-Molecüle, d. h. der Molecüle, deren Cosinus zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegt, verhält sich bekanntlich zur Gesammtzahl N, wie $\frac{1}{2}\, d\lambda : 1$. Demnach erhält man für den Gesammtdruck, der durch den Stoss aller Molecüle, die in beliebiger Richtung in der Zeiteinheit auf das Trommelfell auftreffen, ausgeübt wird, die Formel:

$$P = \frac{N \,.\, m \,.\, u^2}{2} \int_0^1 \lambda^2 \,.\, d\lambda = \frac{N \,.\, m \,.\, u^2}{6} \quad . \; . \; . \; . \; 22)$$

Ist jedoch gleichzeitig ein tönender Körper vorhanden, so geht:

u in U, λ in μ, $d\lambda$ in $H \,.\, d\mu$ und P in P'

über und es wird:

$$P' = \frac{N \,.\, m}{2} \cdot \int_0^1 U^2 \,.\, \mu^2 \,.\, H \,.\, d\mu.$$

Setzt man ferner für U und μ ihre Werthe aus Gl. 7) und Gl. 8) ein:

$$U \,.\, \mu = u \,.\, \lambda + \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

und:

$$H = \frac{d\lambda}{d\mu},$$

so ergiebt sich:

$$P' = N \, . \, m \cdot \left\{\frac{u^2}{6} + u \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)^2\right\} \quad . \; . \; . \; . \quad 23)$$

Demnach ist die Druckänderung $\varDelta$, welche durch die Schallschwingungen hervorgebracht wird, wenn man berücksichtigt, dass:

$$N \, . \, m = \varrho$$

ist, gleich:

$$\varDelta = P' - P = \varrho \, . \, u \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \varrho \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)^2 \quad . \; . \; . \; . \quad 24)$$

Da man seiner Kleinheit wegen im Allgemeinen den Werth $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)$ vernachlässigen können wird, so ist angenähert:

$$\varDelta = \varrho \, . \, u \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 25)$$

Um einen allgemeinen Ausdruck für die Intensität zu erhalten, bestimmen wir, ähnlich, wie dies schon von Grinwis[1]) geschehen ist, dieselbe nach der Formel:

$$J = \frac{1}{T} \cdot \int_t^{t+T} \varDelta \, . \, dt.$$

Hierin führt man für $\varDelta$ seinen Werth ein, nämlich:

$$\varDelta = \varrho \cdot \left\{u \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)^2\right\}.$$

Beachtet man, dass:

$$\varrho = \varrho_0 + \varrho_0 \cdot \gamma$$

und:

$$\gamma = - \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial t}$$

ist, so ergiebt sich zunächst:

$$\varDelta = \varrho_0 \cdot \left\{u \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 - \frac{u}{v^2} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial t}\right\} \quad . \; . \; . \quad 26)$$

Nimmt man nun, wie dies schon vorher einmal geschehen ist, für φ den speciellen Werth an:

$$\varphi = \frac{C . \sin \left\{\frac{2\pi}{T} \cdot \left(t - \frac{r}{v}\right)\right\}}{r},$$

---

[1]) Grinwis, Sur la propagation libre du son; Archives néerlandaises. Bd. 10.

so ist im Besonderen:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = -\frac{2\pi C}{\lambda . r} \cdot \cos\left\{\frac{2\pi}{T} \cdot \left(t - \frac{r}{v}\right)\right\} - \frac{C}{r^2} \cdot \sin\left\{\frac{2\pi}{T} \cdot \left(t - \frac{r}{v}\right)\right\}$$

und:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{2\pi C}{T . r} \cdot \cos\left\{\frac{2\pi}{T} \cdot \left(t - \frac{r}{v}\right)\right\}.$$

Hieraus folgt nach zahlreichen zum Theil umständlichen Ausrechnungen, auf die wir nicht weiter eingehen wollen:

$$J = \varrho_0 \cdot \left\{\frac{4\pi^2 C^2}{l^2 . r^2} + \frac{C^2}{2 r^4}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 27)$$

Nach dieser Formel hängt die Intensität des Schalles von der Wellenlänge $l = v . T$ ab und nimmt rascher ab, als der reciproke Werth des Quadrates der Entfernung, da auch noch das Glied:

$$\frac{C^2}{2 r^4}$$

vorkommt.

Hoorweg hat auch den Einfluss untersucht, den die Wirkung der Schwere auf die Fortpflanzung des Schalles ausübt, wenn der Cosinus des Winkels, den die Fortpflanzungsrichtung des Schalles mit der Verticalen einschliesst, x ist. Er findet, wir wollen hierauf nur beiläufig verweisen [1]), in diesem Falle:

$$J' = J + \frac{\varrho_0 . C^2}{U_0^2 . r} \cdot \left\{\frac{\pi}{l^2} - \frac{1}{2 r^2}\right\} \cdot x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 28)$$

wenn:

$$J = \varrho_0 \cdot \left\{\frac{4\pi^2 C^2}{l^2 . r^2} + \frac{C^2}{2 r^4}\right\}$$

die Intensität in dem Falle bezeichnet, dass man auf den Einfluss der Schwere auf die Bewegungen der Molecüle des Gases keine Rücksicht nimmt.

Man erkennt leicht, auch wenn man auf die Details dieser Formel nicht näher eingeht, dass in diesem Ausdrucke der Thatsache Rechnung getragen ist, dass sich der Schall mit grösserer Intensität von unten nach oben als in entgegengesetzter Richtung fortpflanzt.

Auch die Fortpflanzung des Schalles lässt sich demnach in einer den Thatsachen vollständig entsprechenden Weise aus den Grundlagen der dynamischen Gastheorie erklären, und auch der letzte Einwurf gegen diese Theorie ist somit erledigt.

---

[1]) Man sehe Archives néerlandaises. Bd. XI, S. 169 bis 177.

4. Schlussbemerkungen.

Ein nicht unerhebliches Bedenken gegen den physikalischen Ausgang der Hoorweg'schen Theorie der Verbreitung des Schalles in gasförmigen Medien scheint darin begründet zu sein, dass nach derselben eine Abhängigkeit der Grösse der Fortpflanzungsgeschwindigkeit Ω von der Gasdichte stattfinden müsste, welche doch thatsächlich nicht vorhanden ist.

Erfahrungsgemäss ist:

$$\Omega = C \,.\, \bar{v},$$

wenn $\bar{v}$ die mittlere Translationsgeschwindigkeit des Molecüles des Gases bedeutet, und C eine für alle Gase nahezu gleiche Constante ist.

Es ist nämlich bekanntlich (Bd. 1, B, 12, S. 279):

$$\Omega = \sqrt{\frac{p}{\delta} \cdot \varkappa}$$

und (nach Bd. 2, C, 12, S. 79, Gl. 49):

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{p}{\delta}}$$

und demnach:

$$\Omega = \bar{v} \,.\, \sqrt{\frac{\pi}{8} \cdot \varkappa} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 29)$$

Hieraus folgt, dass für Luft, Sauerstoff, Stickstoff etc., für welche nach Röntgen:

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = 1{,}405,$$

$$\Omega = 0{,}743 \,.\, \bar{v}$$

ist.

Die Hoorweg'sche Theorie stützt sich bekanntlich darauf, dass zu jedem Stosse eine gewisse, wenn auch sehr kleine Zeit τ nöthig sei. Es ist nun an sich nicht wahrscheinlich, dass diese Zeit τ in irgend einer Weise von der Anzahl N der Molecüle abhängig sei, welche in der Volumeneinheit vorhanden sind. Bei grösserer Gasdichte geschieht aber die Uebertragung des Geschwindigkeitsüberschusses, welcher von der schwingenden Fläche den Gasmolecülen ertheilt wird, durch den Zusammenstoss einer grösseren Anzahl von Molecülen, als wenn die Gasdichte geringer ist. Hiernach müsste auch, da die Anzahl der Zusammenstösse wächst, die zur Uebertragung nöthige Zeit zunehmen, was den thatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht.

Mit Ausnahme der Formel 21) wird übrigens der mathematische Theil der Hoorweg'schen Entwickelungen durch diesen Umstand gar

nicht berührt, da diese Theorie nur erklärt, dass auch in der kinetischen Gastheorie Schallwellen, in dem Sinne von periodisch sich folgenden Verdichtungen und Verdünnungen, möglich sind, und dass man zu diesem Zwecke nicht genöthigt ist, den so vagen Begriff der Elasticität des Gases zu Hülfe zu nehmen.

Für den Mechanismus der Verbreitung des Schalles giebt Tolver Preston[1]) eine viel anschaulichere Vorstellung, deren mathematische Consequenzen von Maxwell gezogen und im Wesentlichen mit der Erfahrung übereinstimmend gefunden worden sind.

Denken wir uns eine in einem Gase befindliche Ebene in Schallschwingungen begriffen und betrachten die Verbreitung des Schalles in der zur Ebene normalen Richtung, so wird dies zur Feststellung der mechanischen Vorgänge, auf denen die Fortpflanzung der Schallwellen beruht, genügen.

Bei der Schwingungsbewegung der Ebene aus der Ruhelage in das Gas hinein, ertheilt die Ebene den an dieselbe anstossenden Gasmolecülen grössere zur Ebene normale Geschwindigkeitscomponenten, als dieselben vor dem Stosse besass. Diese Molecüle bewegen sich also bis zu ihrem nächsten Zusammenstosse mit anderen Gasmolecülen mit durchschnittlich grösserer Geschwindigkeit von der Ebene weg und kehren im Allgemeinen nach dem Stosse mit normaler mittlerer Geschwindigkeit zurück. Die nach der Wand sich hinbewegenden Molecüle treffen ausserdem dieselbe nach einem kürzeren Wege, weil letztere sich ihnen entgegenbewegt hat. Dadurch entsteht eine Verdichtung, welche sich in den Gasmolecülen fortbewegt, da für immer weiter von der Wand entfernte Schichten die mittlere Weglänge in der Bewegungsrichtung von der Wand weg grösser ist, als in entgegengesetztem Sinne.

In dem darauf folgenden Zeitabschnitte, welcher gleich der Hälfte der Schwingungsdauer der schwingenden Platte ist, muss im Gegentheil die mittlere Weglänge der Molecüle der der Wand zunächst befindlichen Schichten nach der Wand hin grösser sein, als in entgegengesetzter Richtung, und es muss eine Verdünnung erfolgen, welche sich nun ebenfalls von Schicht zu Schicht durch das Gas verbreitet, da jede Schicht, um einen rohen Vergleich zu gebrauchen, sich gegen die Molecüle der weiter von der Wand abstehenden Schichten ähnlich verhält, wie die Wand selbst gegen die benachbarten Schichten.

Maxwell hat, wie in einer der oben citirten Abhandlung beigefügten Anmerkung mitgetheilt wird, diesen Gedanken mathematisch weiter verfolgt und findet, dass für einatomige Molecüle:

$$\Omega = \frac{\sqrt{5}}{3} \cdot \bar{v} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 30)$$

[1]) Tolver Preston, Mode of the propagation of sound and the physical condition determining its velocity on the basis of the kinetic theory of gases. Phil. Mag. 5. Serie. Bd. 3, S. 441 bis 453 (1877).

d. h.:

$$\Omega = 0,74 \,.\, \bar{v}$$

sein müsse.

Nach den Versuchen von Kundt und Warburg[1]) über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in dem einatomigen Quecksilbergase ist aber für diese Substanz $\varkappa = 1,67$, und hiernach findet man nach Gl. 29):

$$\Omega = 0,81 \,.\, \bar{v},$$

so dass nur eine angenäherte Uebereinstimmung constatirt werden kann.

Die Verdichtungen und Verdünnungen würden sich in einem Gase mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzen, mit der im Mittel die fortschreitende Bewegung der Molecüle erfolgt, wenn sich sämmtliche Molecüle genau in der Richtung bewegten, in der die Wellenbewegung im Gase sich fortpflanzt. Da sich die Molecüle aber nach allen möglichen Richtungen hinbewegen, so kommt im Allgemeinen nur eine nach der Fortpflanzungsrichtung des Schalles genommene mittlere Componente der Molecularbewegung zur Geltung, und daher muss nothwendiger Weise die Schallgeschwindigkeit geringer sein, als die mittlere Moleculargeschwindigkeit. An einer zuverlässigen theoretischen Ableitung der zwischen beiden bestehenden Beziehung aus den Grundlagen der kinetischen Gastheorie fehlt es jedoch bis jetzt[2]).

Immerhin zeigen sämmtliche vorstehenden Betrachtungen, dass die Einwürfe, welche von verschiedenen Seiten gegen die dynamische Gastheorie erhoben worden sind, unberechtigt waren, und dass man schon jetzt im Stande ist, nahezu alle auf Gase bezügliche Erfahrungsthatsachen aus dieser Theorie in befriedigender Weise zu erklären.

Wenn es bisher nicht überall gelungen ist, eine absolute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung herzustellen (Temperaturgesetze, Wärmeleitung), so liegt dies vorzugsweise daran, dass wir noch nicht im Stande gewesen sind, eine ganz befriedigende Annahme über die Wirkung aufzustellen, welche zwei einander sehr nahe gebrachte Molecüle auf einander ausüben, und dass es noch nicht gelungen ist, auf Rechnungswege auch die intramolecularen Bewegungen in genügender Weise zu berücksichtigen.

Dass wir auf äussere Kräfte, die auf die Gase wirken, bisher gar keine Rücksicht genommen haben, rechtfertigt sich wohl dadurch, dass man sich anfangs überhaupt mit dem Einfachen begnügen muss; ausserdem aber steht zu erwarten, dass die Berücksichtigung solcher äusseren Kräfte keine wesentlichen Aenderungen in unseren Schlussfolgerungen herbeiführen wird. Boltzmann hat in einer werthvollen Abhandlung,

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 157, S. 368.

[2]) Die beiden Abhandlungen von: Brussoti, Riflessi sulla transmissione dei suoni e sua correlazione colla velocità molecolari dei corpi. Ann. scientif. del R. Ist. Tecnico di Pavia 1874/75, S. 171, und von Roiti, La velocità teorica del suono e la velocità molecolare dè gas. Nuovo cimento, 2. Serie, Bd. 16, sind mir nicht zugänglich gewesen.

betitelt: „Ueber das Wärmegleichgewicht von Gasen, auf welche äussere Kräfte wirken“[1]), gezeigt, dass durch die Einwirkung äusserer Kräfte, z. B. der Schwere, weder die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Richtungen noch der verschiedenen Grössen der Geschwindigkeiten, sondern lediglich die Dichtigkeit in den verschiedenen Volumenelementen beeinflusst wird. Wir müssen uns an dieser Stelle damit begnügen, auf diese interessante Abhandlung aufmerksam gemacht zu haben.

H. Ueber die Natur der Molecüle.

1. Querschnitte der Molecüle.

Die früher (Bd. 2, I, C, 11, Gl. 45, S. 77) für die mittlere Weglänge eines Molecüles gefundene Formel:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\delta^3}{\pi \cdot \varrho^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

gestattet uns, eine wichtige Dimension der Molecüle zu berechnen, nämlich deren Querschnitt und damit zum ersten Male eine Grösse zu finden, welche über die absoluten Maassverhältnisse dieser kleinsten Bestandtheile der Gase Aufklärung giebt.

In dieser Formel bezeichnet λ die mittlere Weglänge, δ den mittleren Abstand zweier Molecüle, ϱ den Radius der Wirkungssphäre. Multiplicirt man auf der rechten Seite in der Gleichung 1) Zähler und Nenner mit N, der Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle, und beachtet, dass:

$$N \cdot \delta^3 = 1$$

sein muss, so findet man:

$$N \cdot \pi \cdot \varrho^2 = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \lambda} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Da nun aber der Radius der Wirkungssphäre der nächste Abstand der Schwerpunkte zweier Molecüle bei ihrem Zusammenstosse ist, so wird, wenn man die Molecüle als Kugeln ansieht, welche sich beim Stosse mit ihren Oberflächen berühren, der Radius eines Molecüles die Hälfte vom Radius der Wirkungssphäre sein müssen.

Allerdings wird man im Allgemeinen nicht berechtigt sein, die Molecüle als Kugeln anzusehen, und streng genommen würde es nur dann zulässig sein, den Radius eines Molecüles gleich der Hälfte des Radius

[1]) Separatabdruck aus dem 72. Bande der Sitzungsber. der Wiener Akad. II. Abth. (October 1875), 20 Seiten.

der Wirkungssphäre zu setzen; aber immerhin wird man sehr nahe vergleichbare Zahlen erhalten, wenn man von einer derartigen Annahme ausgeht, weil man selbst bei nicht sphärischer Gestalt $\frac{\varrho}{2}$ als den mittleren Radius ansehen kann.

Die Grösse $\frac{1}{4} N \cdot \pi \cdot \varrho^2$ repräsentirt die Summe der Querschnitte sämmtlicher in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle.

Nachstehende Tabelle enthält für einige Gase diese Grösse in Quadratcentimetern, bezogen auf die im Cubikcentimeter enthaltenen Gasmolecüle.

	Chemische Formel	Dichte $\delta \cdot 773{,}3$	Moleculargeschwindigkeit $\bar{v}$ bei 0^0 in met.	Reibungscoefficient bei 0_0 η_0	Mittlere Weglänge λ[1]) bei 1 Atmosph. in cm	Summe der Molecularquerschnitte in qcm
[illegible]serstoff . . .	H_2	0,0693	1698	0,000094	0,0000194	9100
[illegible]rstoff	O_2	1,106	425	0,000202	0,0000104	16900
[illegible]	—	1,000	447	0,000182	0,0000099	—
[illegible]stoff	N_2	0,971	453	0,000178	0,0000098	18000
[illegible]enoxyd . . .	CO	0,968	454	0,000176	0,0000097	18200
[illegible]oxyd	NO	1,039	438	0,000177	0,0000094	18800
[illegible]fgas	CH_4	0,555	600	0,000112	0,0000082	21600
[illegible]moniak . . .	H_3N	0,597	579	0,000103	0,0000072	24600
[illegible]wasserstoff .	HCl	1,247	400	0,000149	0,0000073	24200
[illegible]lensäure . . .	CO_2	1,529	361	0,000150	0,0000066	26700
[illegible]oxydul . . .	N_2O	1,520	362	0,000149	0,0000066	26800
[illegible]erdampf . .	H_2O	0,623	566	0,000097	0,0000067	26400
[illegible]wefelwasserstoff	H_2S	1,191	409	0,000124	0,0000062	28500
[illegible]hylen	C_2H_4	0,975	453	0,000102	0,0000056	31600
[illegible]weflige Säure .	SO_2	2,247	298	0,000132	0,0000048	36700
[illegible]r	Cl_2	2,450	286	0,000139	0,0000048	36700
[illegible]rmethyl . . .	CH_3Cl	1,763	337	0,000110	0,0000045	39300
[illegible]	C_2N_2	1,806	333	0,000102	0,0000041	43100
[illegible]räthyl . . .	C_2H_5Cl	2,219	300	0,000098	0,0000036	49100

[1]) Hierbei ist die mittlere Weglänge λ nicht nach S. 85, sondern nach der strengeren Formel:

$$\lambda = \frac{\eta \cdot \pi}{\delta \cdot \bar{v}}$$

gerechnet. Daher rührt der Unterschied zwischen diesen und den auf S. 136 mitgetheilten Werthen.

Da wir wissen (man sehe Bd. 2, C, 6, S. 56), dass die Dimensionen der Molecüle im Vergleich zur mittleren Weglänge ausserordentlich kleine Grössen sind, so können wir aus der verhältnissmässig grossen Fläche, welche die Summe der Querschnitte der in einem Cubikcentimeter enthaltenen Molecüle einnimmt, auf die über alle Begriffe grosse Anzahl von Molecülen schliessen, welche in dem Raume eines tausendstel Liter enthalten sein müssen.

Der Vergleich der vorigen nach ihrer Grösse geordneten Summen der Molecularquerschnitte zeigt gewisse auffällige Beziehungen, auf die wir aufmerksam machen wollen, ohne denselben jedoch erhebliches Gewicht beizulegen.

Zur Beurtheilung der Zuverlässigkeit der gefundenen Ziffern mag auf die Zusammenstellung der von verschiedenen Beobachtern für die Reibungscoefficienten gefundenen Werthe (Bd. 2, S. 126 u. S. 127) hingewiesen werden. Die von den besten Beobachtern für Luft gegebenen Werthe schwanken zwischen $188 . 10^{-6}$ (Maxwell) und $167 . 10^{-6}$; dieselben differiren also um ungefähr 11 Proc. ihres Werthes; die durch Transspirationsversuche gefundenen Verhältnisse der Reibungsconstanten zeigen (zwischen Graham und v. Obermayer) Abweichungen bis zu 6 Proc., so dass, von den möglichen Fehlern in der Dichtenbestimmung ganz abgesehen, wohl Unsicherheiten bis zu 16 Proc. oder $^1/_6$ des Betrages der Zahlen möglich sind und im Durchschnitt ungefähr 8 Proc. betragen mögen.

Nach dem Avogadro'schen Gesetze enthalten gleiche Volumina verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viel Molecüle. Für verschiedene Gase ist demnach die Zahl N dieselbe und die Verhältnisse der Querschnittssummen sind daher ohne Weiteres die Verhältnisse der Querschnitte der Molecüle selbst.

Mit Rücksicht hierauf wird man die für Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Stickoxyd, also die für zweiatomige Molecüle mit Ausnahme des Chlors, Wasserstoffs und Chlorwasserstoffs gefundenen Zahlen als unter sich gleich und die für Wasserstoff gefundene Querschnittssumme für halb und die für Chlor gefundene als doppelt so gross, als die erstgenannten, anzusehen berechtigt sein.

Die dreiatomigen Molecüle der Kohlensäure, des Stickoxyduls, des Wasserdampfes und des Schwefelwasserstoffs besitzen wiederum unter einander merklich gleiche Molecularquerschnitte und die Querschnitte derselben verhalten sich zu denjenigen der Mehrzahl der zweiatomigen Gase wie 3 : 2. Eine Ausnahme hiervon macht jedoch die schweflige Säure, deren Molecularquerschnitt gleich dem des Chlors ist.

In dieser Beziehung, welche zwischen den Molecularquerschnitten der meisten dreiatomigen und der meisten zweiatomigen Gase stattfindet, kann man vielleicht eine Andeutung dafür erblicken, dass in diesen Molecülen die Atome einfach neben einander liegen, wie zwei, respective drei sich berührende Kugeln.

Eine besondere Stellung nehmen Ammoniak und Chlorwasserstoff ein, ihnen schliesst sich vielleicht Sumpfgas an, denn das Mittel dieser drei Zahlen verhält sich zum Molecularquerschnitt der zweiatomigen Molecüle ungefähr wie 4 : 3.

Ebenso ist man versucht, die Molecularquerschnitte des Aethylen, der schwefligen Säure, des Chlors und des Chlormethyls wiederum als gleich anzunehmen und für das Doppelte von denen der zweiatomigen Molecüle anzusehen.

Cyan scheint eine ganz isolirte Stellung einzunehmen, während man den überaus grossen Molecularquerschnitt des sechsatomigen Chloräthyls für das angenähert Sechsfache vom Molecularquerschnitte des Wasserstoffs zu halten versucht wird.

Der Uebersicht wegen stellen wir die aus den mittleren Weglängen gefundenen Molecularquerschnitte zusammen mit den Zahlen, die sich als Multipla des Molecularquerschnittes des Wasserstoffs ergeben:

	Wasserstoff	H_2	9100	statt	9000	$= 1 \times 9000$
zweiatomig	Sauerstoff	O_2	16900	„	18000	$= 2 \times 9000$
	Stickstoff	N_2	18000	„	18000	
	Kohlenoxyd	CO	18200	„	18000	
	Stickoxyd	NO	18700	„	18000	
	Sumpfgas (?)	CH_4	21600	„	24000	$= \frac{8}{3} \times 9000$
	Ammoniak	H_3N	24600	„	24000	
	Chlorwasserstoff	HCl	24200	„	24000	
dreiatomig	Kohlensäure	CO_2	26700	„	27000	$= 3 \times 9000$
	Stickoxydul	N_2O	26800	„	27000	
	Wasserdampf	H_2O	26400	„	27000	
	Schwefelwasserstoff	H_2S	28600	„	27000	

Einen anderen Weg zur physikalischen Interpretation der gefundenen Zahlen hat O. E. Meyer[1]) eingeschlagen. Er berechnet nämlich aus den Querschnitten der Molecüle die der Atome und verwendet die so gefundenen Zahlen, um daraus die Molecularquerschnitte einiger Verbindungen zu berechnen. Diese Rechnung würde nach den von uns gefundenen Zahlen folgende Resultate ergeben:

Aus d. Molecularquerschn. v.	$H_2 = 9100$	findet man den Atomquerschn. d.	$H = 4550$
„ „ „ „	$O_2 = 16900$	„ „ „ „ „	$O = 8450$
„ „ „ „	$N_2 = 18000$	„ „ „ „ „	$N = 9000$
„ „ „ „	$Cl_2 = 36700$	„ „ „ „ „	$Cl = 18350$
„ „ „ „ u. „ „ Atomquerschnitte „	$CO = 18200$ $O = 8450$	„ „ „ „ „	$C = 9750$
„ „ Molecularquerschn. „ u. „ „ Atomquerschnittte „	$H_2S = 28600$ $2H = 9100$	„ „ „ „ „	$S = 19500$
„ „ Molecularquerschn. „ u. „ „ „ „	$SO_2 = 36700$ $O_2 = 16900$	„ „ „ „ „	$S = 19800$

Auch hier fällt es auf, dass die Atomquersehnitte der drei Gruppen: Wasserstoff einerseits, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff andererseits und endlich Chlor und Schwefel sehr nahe zu einander im Verhältniss von 1 : 2 : 4 stehen. Es geht dies aus den vorher von uns angeführten Be-

[1]) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877, S. 209.

ziehungen zwischen den Molecularquerschnitten übrigens von selbst hervor.

Aus den Atomquerschnitten kann man durch einfache Addition die Molecularquerschnitte der Verbindungen berechnen und mit den direct gefundenen vergleichen. Auf diese Weise erhält man:

Substanz	Molecularquerschnitt	
	direct gefunden	aus d. Atomquerschn. ber.
NO	18700	17450
CH_4	21600	27950
HCl	24300	22900
CO_2	26700	26650
N_2O	26800	26450
NH_3	24600	22650
H_2O	26400	17550
CH_3Cl	39300	41750
C_2H_4	31600	37700
C_2N_2	43100	37500
C_2H_5Cl	49100	60600

Man erkennt, dass bei den drei- und zweiatomigen Molecülen, wie nach dem früher Erwähnten zu erwarten war, im Allgemeinen eine leidliche Uebereinstimmung stattfindet (ausgenommen Wasser), dass jedoch bei den Uebrigen kaum von einem Einklange beider Zahlenreihen die Rede sein kann.

Wir wollen übrigens nicht versäumen, darauf aufmerksam zu machen, dass man aus der Thatsache, dass die Molecularquerschnitte der zweiatomigen Molecüle sich zu denen der dreiatomigen Molecüle wie 2 : 3 verhalten, schliessen muss, dass sich die Molecüle bei ihren translatorischen Bewegungen vorzugsweise in der Richtung bewegen, welche auf der Verbindungslinie resp. Verbindungsebene der Mittelpunkte der zum Molecül verketteten Atome senkrecht ist. Nur in diesen Richtungen findet diese Querschnittsbeziehung statt, wenn man sich die Molecüle als aus neben einander gelagerten Atomen entstanden vorstellt. Die nicht vollständige Uebereinstimmung der auf solche Weise gerechneten Atomquerschnittsverhältnisse kann man sich auch dadurch erklären, dass man die Abweichungen dem Umstande zuschreibt, dass sich die Molecüle nicht immer mit ihren grössten Dimensionen gegenseitig treffen, sondern dass nicht selten auch Molecüle in den Richtungen anstossen, in welchen die constituirenden Atome zusammenhängen, in welchen der Molecularquerschnitt daher kleiner erscheint.

Nur andeuten wollen wir, dass man über die Entfernungen der Atome im Molecüle von einander und über die gleichzeitige Anwesenheit vollständiger und zertrümmerter (dissociirter) Molecüle in einem Gase noch mancherlei Schlüsse aus obigen Zahlen ziehen könnte. Mit Rücksicht auf die von uns mehrfach erwähnte geringe Zuverlässigkeit derselben wollen wir uns jedoch hier mit einem blossen Hinweise begnügen.

2. Verhältnisse der Volumina und Durchmesser der Molecüle.

In ähnlicher Weise kann man unter der Voraussetzung, dass es zulässig ist, die Molecüle als Kugeln anzusehen, aus der Summe der Molecularquerschnitte das Verhältniss der Volumina und der Durchmesser der Molecüle und schliesslich auch der Atome berechnen. Dabei sind wir uns aber wohl bewusst, dass alle Rechnungen, bei denen man von den Molecülen auf die Atome und wieder umgekehrt schliesst, gewisse innere Widersprüche in sich bergen; diese sind darin begründet, dass man einmal als Gestalt der Molecüle Kugelform und dann wieder aneinandergereihte Atome als Formen der Molecüle annimmt.

Interessant sind in dieser Beziehung die Resultate neuer Untersuchungen von Boltzmann[1]). Derselbe theilt mit, dass er gefunden hat, der Quotient $\varkappa$ der specifischen Wärmen eines Gases müsse $1^2/_3$ (wie z. B. beim einatomigen Quecksilber) sein, sobald die Gasmolecüle als starre Kugeln anzusehen sind. Das Verhältniss $\varkappa$ wird gleich 1,4, wenn die Molecüle die Form von starren Rotationskörpern haben, die aber keine Kugeln sind, und $\varkappa$ ist gleich $1^1/_3$, wenn die Molecüle beliebig anders gestaltete starre Körper sind.

Da nach dem bereits mehrfach genannten Avogadro'schen Gesetze unter sonst gleichen Verhältnissen gleiche Volumina Gas eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, so ist die Zahl N der in einer Volumeneinheit enthaltenen Molecüle für alle Gase dieselbe, und das Verhältniss der gefundenen Molecülquerschnittssummen kann, wie schon im vorigen Paragraphen bemerkt wurde, direct als das Verhältniss der Molecülquerschnitte selbst angesehen werden. Aus den Verhältnissen der Querschnitte der Molecüle kann aber leicht das Verhältniss der Moleculardurchmesser und Molecularvolumina gefunden werden. Die früher von uns gefundenen Summen der Molecularquerschnitte zweier Gase, die wir durch die Indices 1 und 2 unterscheiden wollen, sind:

$$N \,.\, \varrho_1^2 \,.\, \pi \text{ und } N \,.\, \varrho_2^2 \,.\, \pi.$$

---

1) Boltzmann, Ueber die Natur der Gasmolecüle. Pogg. Ann. Bd. 160, S. 175 bis 176.

Aus dem Verhältnisse:

$$\frac{\varrho_1^2}{\varrho_2^2}$$

kann man, indem man die dreihalbte Potenz dieses Verhältnisses bildet:

$$\frac{\varrho_1^3}{\varrho_2^3} = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \varrho_1^3}{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \varrho_2^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi \varrho_1^3}{\frac{4}{3} \pi \varrho_2^3},$$

das Verhältniss der Summen der Volumina der Molecüle oder der Volumina der Molecüle selbst berechnen.

In gleicher Weise kann man auch die Grösse:

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2}$$

der Verhältnisse der Moleculardurchmesser selbst bestimmen:

Setzt man in der einen Reihe das Volumen, in der anderen den Durchmesser des Wasserstoffmolecüles gleich der Einheit, so erhält man nachstehende Zahlenreihe:

	Chemische Formel	Verhältnisse der	
		Molecularvolumina	Moleculardurchmesser
Wasserstoff	H_2	1	1
Sauerstoff	O_2	2,5	1,4
Stickstoff	N_2	2,8	1,4
Kohlenoxyd	CO	2,8	1,4
Stickoxyd	NO	2,9	1,4
Sumpfgas	CH_4	3,7	1,5
Ammoniak	H_3N	4,3	1,6
Chlorwasserstoff	HCl	4,4	1,6
Kohlensäure	CO_2	5,0	1,7
Stickoxydul	N_2O	5,1	1,7
Wasserdampf	H_2O	5,0	1,7
Schwefelwasserstoff	H_2S	5,6	1,8
Aethylen	C_2H_4	6,5	1,9
Schweflige Säure	SO_2	8,1	2,0
Chlor	Cl_2	8,1	2,0
Chlormethyl	CH_3Cl	9,0	2,1
Cyan	C_2N_2	10,2	2,2
Chloräthyl	C_2H_5Cl	12,2	2,3

Mit Hülfe dieser Zahlen berechnen sich die:

	Atomvolumina	Atomdurchmesser
für H =	0,5	0,5
„ O =	1,25	0,7
„ N =	1,4	0,7
„ Cl =	4,05	1,0
„ C =	1,55	0,7
„ S[1]) =	4,6	0,8

Berechnet man hiernach durch einfache Addition die Molecularvolumina und Moleculardurchmesser der Verbindungen und vergleicht dieselben mit den direct gefundenen, so ergeben sich folgende Zahlenreihen:

Chemische Formel	Molecularvolumen		Moleculardurchmesser	
	direct	aus d. Atomvolumen	direct	aus d. Atomdurchm.
NO	2,9	2,65	1,4	1,4
HCl	4,4	4,55	1,6	1,5
H_3N	2,4	2,9	1,6	2,2
CO_2	5,0	3,05	1,7	2,1
N_2O	5,1	4,05	1,7	2,1
H_2S	5,6	—	1,8	1,6
SO_2	8,1	7,1	2,0	—
H_2O	5,0	2,25	1,7	1,7
CH_4	3,7	3,55	1,5	2,7
C_2N_2	10,2	5,9	2,2	2,8
C_2H_4	6,4	5,1	1,9	3,4
CH_3Cl	8,4	7,1	2,1	3,2
C_2H_5Cl	12,2	9,65	2,3	4,9

Wie zu erwarten, ist in beiden Fällen für die zweiatomigen Molecüle die Uebereinstimmung zwischen den aus den Atomzahlen berechneten und den direct gefundenen Zahlen eine sehr befriedigende, so dass man aus der gesammten Betrachtung wohl zu dem Schlusse berechtigt wird, dass viele zweiatomige Molecüle durch einfache Nebeneinanderlagerung der Atome gebildet werden, denn nur dann sind Querschnitte, Volumina und Durchmesser der Molecüle gleich der Summe der entsprechenden Grösse der Atome.

Für alle übrigen Substanzen scheint eine Beziehung nicht wohl auf-

[1]) Aus H_2S und H_2 berechnet.

stellbar; höchstens könnte man darauf einiges Gewicht legen, dass die Moleculardurchmesser des Wassers und des ganz analog gebildeten Schwefelwasserstoffs gleich der Summe der Atomdurchmesser sind. Man könnte hieraus auf eine Anordnung der Atomdurchmesser im Molecüle in einer geraden Linie schliessen, wenn nicht die Beziehung zwischen den Molecularquerschnitten beim Wasser dem widerspräche.

Beachtenswerth ist vielleicht noch die Thatsache, dass das Molecularvolumen des Grubengases sehr nahe gleich der Summe der Volumina seiner Atome ist.

Wir glauben daher kaum, dass man, wie dies O. E. Meyer[1]) annimmt, in diesen Zahlwerthen eine Bestätigung der Kekulé'schen Anschauung erblicken darf, dass die Molecüle durch eine kettenartige Verknüpfung der Atome gebildet werden.

Aehnliche Rechnungen zur Bestimmung des Molecularvolumens und Atomvolumens stellte früher schon Lothar Meyer[2]) an. Er ging dabei direct von der Formel für die Reibungsconstante η (Bd. 2, I, D, 2, S. 86, Gl. 8):

$$\eta = \frac{1}{4} \frac{m \cdot v}{\pi \cdot \varrho^2}$$

aus, deren Coefficient O. E. Meyer[3]) neuerdings genauer bestimmt hat, so dass dieselbe lautet:

$$\eta = \frac{1}{\pi \cdot \sqrt{2}} \cdot \frac{m \cdot \overline{v}}{\pi \cdot \varrho^2} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

Hieraus folgt für zwei Gase, die wir durch Indicies 1 und 2 unterscheiden:

$$\frac{\varrho_1^2}{\varrho_2^2} = \frac{m_1 \cdot \overline{v_1}}{m_2 \cdot \overline{v_2}} \cdot \frac{\eta_2}{\eta_1}.$$

Da nun aber bei gleicher Temperatur bei allen Gasen:

$$m_1 \cdot \overline{v_1}^2 = m_2 \cdot \overline{v_2}^2$$

ist, so folgt hieraus, dass auch:

$$\sqrt{m_1} \cdot \overline{v_1} = \sqrt{m_2} \cdot \overline{v_2}.$$

Führt man dies ein und erhebt die Gleichung auf die $\frac{3}{2}$ te Potenz, so ergiebt sich:

$$\frac{\varrho_1^3}{\varrho_2^3} = \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{\frac{3}{4}} \cdot \left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^2 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 4)$$

---

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. S. 215.
2) Lothar Meyer, Ann. der Chem. und Pharm. Supplementbd. 5, S. 129.
3) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, mathematische Zusätze §. 143, S. 320.

Das Verhältniss $\frac{\varrho_1^3}{\varrho_2^3}$ ist aber das Verhältniss der Molecularvolumina, und dieses kann somit nach der vorhergehenden Formel 4) aus dem Verhältnisse der Massen der Molecüle, also aus dem Verhältnisse der Moleculargewichte $\frac{m_1}{m_2}$ und dem Quotienten der Reibungscoefficienten, also aus dem Transspirationscoefficienten $\frac{\eta_1}{\eta_2}$ bestimmt werden.

Um einen directen Vergleich mit den von Kopp[1]) für den flüssigen Aggregatzustand erhaltenen Zahlen der Molecularvolumina der Elemente und der Verbindungen zu erhalten, kann man mit Lothar Meyer für das Molecularvolumen der schwefligen Säure den von Kopp gegebenen Werth 42,6 einsetzen. Man erhält alsdann nachstehende Werthe für die Molecularvolumina:

Substanz	Chemische Formel	Moleculargewicht m	Reibungscoefficient η	Molecularvolumen	
				nach Gl. 4)	nach Kopp
1. Wasserstoff	H_2	2	0,000094	5,3	11
2. Sumpfgas	CH_4	16	0,000112	19,3	33
3. Ammoniak	H_3N	17	0,000103	13,1	18,8
4. Wasserdampf	H_2O	18	0,000097	26,1	18,8
5. Kohlenoxyd	CO	28	0,000176	14,9	23,2
6. Aethylen	C_2H_4	28	0,000102	33,7	44
7. Stickstoff	N_2	28	0,000178	14,6	4,6
8. Stickoxyd	NO	30	0,000177	15,5	14,5
9. Sauerstoff	O_2	32	0,000202	13,4	15,6
10. Schwefelwasserstoff	H_2S	34	0,000124	29,1	33,6
11. Chlorwasserstoff	HCl	36,4	0,000149	23,3	28,3
12. Kohlensäure	CO_2	44	0,000150	26,6	31,0
13. Stickoxydul	N_2O	44	0,000149	26,8	16,8
14. Chlormethyl	CH_3Cl	50,4	0,000110	46,8	50,3
15. Cyan	C_2N_2	52	0,000102	53,7	56,0
16. Schweflige Säure	SO_2	64	0,000132	—	42,6
17. Chloräthyl	C_2H_5Cl	64,4	0,000098	66,9	72,3
18. Chlor	Cl_2	70,8	0,000139	42,5	45,6

[1]) Kopp, Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 96 (1855), S. 153 u. 303 und Bd. 100 (1856), S. 19.

Die Kopp'schen Werthe der Molecularvolumina sind durch Addition der Atomvolumina der Bestandtheile gefunden, und zwar nimmt derselbe an, dass das Atomvolumen des

$S = 22,6$
$C = 11,0$
$N = 2,3$
$Cl = 22,8$
$H = 5,5$
$CN = 28,0$
$O = 7,8$ (in H_2O und O_2) $= 12,2$ (in CO, NO, N_2O)
$O_2 = 20,0$ (in CO_2 und SO_2)

sei. Auf den Kopp'schen ähnliche Zahlenreihen, welche von L. Meyer und Loschmidt herrühren und zum Theil auf anderen Annahmen über die Werthe der Atomvolumina in flüssigen Verbindungen beruhen, wollen wir hier nicht weiter eingehen [1]).

Die Uebereinstimmung der Molecularvolumina, welche sich aus den Kopp'schen Untersuchungen des flüssigen Aggregatzustandes ergeben haben und der aus den Reibungsversuchen abgeleiteten Zahlen ist nur in wenigen Fällen eine befriedigende. Bei einigen Substanzen scheinen jedoch die neben einander stehenden Zahlen auf ein einfaches Verhältniss derselben hinzudeuten. Beim Wasserstoff ist es im gasförmigen Zustande sichtlich halb so gross, als im flüssigen. Beim Sumpfgas, Ammoniak und Kohlenoxyd scheinen die Volumina der Molecüle im gasförmigen und im flüssigen Zustande im Verhältniss von 2 : 3 zu stehen. Bei Wasserdampf und Stickoxydul scheint dagegen das reciproke Verhältniss stattzufinden.

Man braucht es auch kaum auffällig zu finden, dass weder die angenäherten Gleichheiten, noch die Verhältnisse der in beiden Colonnen stehenden Zahlen sonderliche Uebereinstimmung zeigen; es ist meiner Ansicht nach mit vollem Rechte zumal von L. Meyer darauf hingewiesen worden, dass die von Kopp für den flüssigen Aggregatzustand bestimmten Zahlen nicht wirklich die Volumina der Molecüle selbst, sondern diejenigen mittleren Volumina sind, in welchen jedesmal beim Siedepunkt der Substanz durchschnittlich ein Molecül enthalten ist.

Der Molecularbewegungen halber, auf denen die Temperatur der Flüssigkeiten beruht, muss dieses Volumen stets grösser als das Volumen des Molecüles selbst sein und kann auch in verschiedenen Substanzen höchstens dann streng vergleichbar sein, wenn dieselben zufällig gleiche Siedetemperatur besitzen.

Auch die Grössen $\frac{\varrho}{2}$ brauchen nicht die Durchmesser der Molecüle selbst zu sein, da es ja sehr leicht möglich wäre, dass die Molecüle schon

[1]) Man sehe darüber die Originalabhandlungen von L. Meyer, Ann. d. Chem. und Pharm. 5. Supplemtb. (1867), S. 129, und Loschmidt, Wiener Sitzungsber. Bd. 52 (1865), Abth. 2, S. 395, und O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, S. 219.

in einiger Entfernung einander abstossen, noch ehe sie sich wirklich berührt haben.

Immerhin gestatten die mitgetheilten Zahlen, zu erkennen, dass der von L. Meyer aufgestellte Satz: „Die Atomvolumina vieler Elemente in ihren flüssigen Verbindungen sind den Räumen proportional, welche ihre Atome im Gaszustande erfüllen" wahrscheinlich der Wahrheit ziemlich nahe kommt.

3. Untersuchungen über die absoluten Grössen der Molecüle.

Es sind sogar in neuerer Zeit mehrfach Rechnungen angestellt worden, welche in der That geeignet erscheinen, über die Grösse der Molecüle in absolutem Maasse einigen Aufschluss zu geben. Dieselben beruhen auf einem Vergleiche der Dichte im gasförmigen und im flüssigen Zustande. Wir sind, wie wir schon einmal andeuteten, zwar nicht berechtigt anzunehmen, dass die Molecüle in einer Flüssigkeit so dicht zusammen liegen, dass das Volumen der Flüssigkeit einfach gleich der Summe der Volumina der Molecüle selbst ist, sondern wir müssen jedenfalls voraussetzen, dass das Volumen der Flüssigkeit nicht unerheblich grösser als diese Summe ist. Nach allen Anschauungen, die wir uns über die Constitution einer Flüssigkeit bilden können, so z. B. auch nach der von Clausius gegebenen Vorstellung, welche wohl der Wahrheit am nächsten kommen dürfte (man sehe Bd. 2, I, C, 4, S. 39), müssen wir annehmen, dass sich die Molecüle der Flüssigkeiten in lebhaften Bewegungen befinden und dass somit zwischen den Molecülen noch Zwischenräume vorhanden sind, in denen diese Bewegungen stattfinden.

Wir werden also nur eine obere Grenze für das Molecularvolumen finden, wenn man voraussetzt, bei einer Flüssigkeit im Zustande ihrer grössten Dichte sei das Volumen der Flüssigkeit gleich der Summe der Volumina der dieselben bildenden Molecüle. Bekanntlich fanden wir im ersten Paragraphen dieses Capitels (S. 226) die Formel 2):

$$N \cdot \pi \cdot \varrho^2 = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \lambda}.$$

Hiernach folgt sofort:

$$\varrho = \sqrt{2}\, N \cdot \pi \cdot \varrho^3 \cdot \lambda.$$

Da nun aber $\frac{\pi}{6}\,\varrho^3$ das Volumen ist, welches ein Molecül einnimmt, so ist:

$$N \cdot \frac{\pi}{6} \cdot \varrho^3$$

das Volumen in der Volumeneinheit, welches von den Molecülen wirklich eingenommen wird. Das Verhältniss dieser Zahl zur Einheit bezeichnet Loschmidt mit dem Namen Verdichtungscoefficient. Wir wollen für denselben den Buchstaben $\mathfrak{v}$ gebrauchen; wir setzen also:

$$N \cdot \frac{\pi}{6} \varrho^3 = \mathfrak{v} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots 5)$$

Alsdann ist:

$$\varrho = 6 \cdot \sqrt{2} \cdot \mathfrak{v} \cdot \lambda \quad \ldots \ldots \ldots \ldots 6)$$

Für den Condensationscoefficienten $\mathfrak{v}$ setzt man nun das Verhältniss der Gewichte der in gleichem Volumen enthaltenen Massen derselben Substanz als Flüssigkeit im Zustande grösster Dichte und im Gaszustande bei normalem Drucke und normaler Temperatur (760 mm und 0° C.) ein. Es ist dies also das Verhältniss der Gasdichte d einer Substanz zur grössten Dichte D derselben Substanz als Flüssigkeit; beide Grössen auf dieselbe Einheit bezogen. Es ist dies:

$$\mathfrak{v} = \frac{d}{D} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots 7)$$

Für die condensirbaren Gase wird hierdurch die Bestimmung einer oberen Grenze der Moleculardurchmesser möglich, wenn wir diese jedenfalls etwas zu grossen Werthe von $\mathfrak{v}$ einsetzen.

Die zur Rechnung dienenden Zahlen und das Ergebniss der Formel 6) zeigt nachstehende Tabelle [1]):

Substanz	Formel	Dichtigkeit		Condensationscoefficient $\mathfrak{v} = \frac{d}{D}$	Mittlere Weglänge λ	Durchmesser des Molecüls ϱ
		gasförmig d . 773,3	flüssig im Max. d. Dichte D			10^{-9} ×
Wasser	H_2	0,623	1	0,00081	0,0000067 cm	46 cm
Ammoniak	H_3N	0,597	0,650	119	0,0000072	73
Schweflige Säure .	SO_2	2,247	1,49	195	0,0000048	79
Schwefelwasserstoff	H_2S	1,191	0,9	171	0,0000062	90
Cyan	C_2N_2	1,806	0,87	268	0,0000041	94
Chloräthyl	C_2H_5Cl	2,219	0,92	312	0,0000036	95
Chlor	Cl_2	2,450	1,33	238	0,0000048	97
Kohlensäure . . .	CO_2	1,529	1,00	198	0,0000066	111
Stickoxydul . . .	N_2O	1,520	0,96	205	0,0000066	115

[1]) Die Maximaldichten der Flüssigkeiten sind der Zusammenstellung O. E. Meyer's, Kinetische Theorie der Gase, S. 226, entnommen.

Hieraus findet man ferner folgende obere Grenzwerthe der Querschnitte und der Volumina der Molecüle:

	Querschnitt eines Molecüles in qcm	Volumen eines Molecüles in cbcm	Moleculargewicht $H_2 = 2$
Wasser	16×10^{-16}	50×10^{-24}	18
Ammoniak	41	200	17
Schweflige Säure . . .	49	263	64
Schwefelwasserstoff . .	64	332	34
Cyan	68	426	52
Chloräthyl	71	453	64,3
Chlor	74	478	70,7
Kohlensäure	96	711	44
Stickoxydul	103	788	44

Die in der vorhergehenden Tabelle zuletzt angeführten Moleculargewichte lassen keine einfache Beziehung zu dieser oberen Grenze der Molecularvolumina erkennen [1]).

4. Die Verwerthung der genaueren Formeln für die mittlere Weglänge von Clausius und van der Waals.

Bekanntlich hat Clausius eine strengere Formel für die mittlere Weglänge abgeleitet (man sehe Bd. 2, I, C, 8, Gl. 25, S. 62), und diese lautet:

$$\lambda = 4\,\frac{\left(V - \frac{4}{3}\,N\,.\,\pi\,.\,\varrho^3\right)\,.\,\bar{v}}{4\,N\,.\,\varrho^2\,\pi\,.\,\bar{r} + s\,.\,\bar{v}}.$$

Hierin ist $\bar{v}$ die mittlere Moleculargeschwindigkeit, $\bar{r}$ die mittlere relative Geschwindigkeit zweier Molecüle, ϱ der Radius der Wirkungssphäre eines Molecüles, V das Volumen, s die Oberfläche des Gefässes, in dem das Gas sich befindet, und N die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle.

In dieser Formel ist in Rechnung gezogen, dass die Molecüle sich nicht in dem ganzen Raume frei bewegen können, sondern nur in dem, welcher von den Molecülen freigelassen ist, und darauf, dass die Stösse nicht bloss gegen andere Molecüle, sondern auch gegen die Wand erfolgen.

---

[1]) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, S. 227, glaubt ein gleichzeitiges Wachsthum in beiden Colonnen constatiren zu können.

Für eine Berechnung der Grösse $\frac{4}{3} N . \pi . \varrho^3$ ist aber dieser Ausdruck nicht unmittelbar brauchbar.

Mit Rücksicht auf die von uns gefundenen sehr grossen Werthe von $\frac{1}{4} N . \varrho^2 . \pi$ (als Minimum für H 9100 qcm für 1 cbcm Gas) wird man, da $\bar{r}$ und $\bar{v}$ von gleicher Grössenordnung sind, sich für berechtigt halten dürfen, das zweite Glied des Nenners ($s = 6$ qcm) gegen das erste zu vernachlässigen. Setzt man ausserdem (nach Bd. 2, I, C, 11, Gl. 40, S. 74):

$$\bar{r} = \frac{4}{3} \bar{v},$$

was sich im Mittel wohl nicht zu weit von der Wahrheit entfernen wird, so erhält man, wenn man ausdividirt, für den corrigirten Werth der mittleren Weglänge

$$\lambda' = \frac{V}{\frac{4}{3} N . \pi . \varrho^2} - \frac{\frac{4}{3} N . \pi . \varrho^3}{\frac{4}{3} N . \pi . \varrho^2}$$

oder mit Rücksicht auf den ursprünglich gefundenen Clausius'schen uncorrigirten Werth der mittleren Weglänge (Bd. 2, I, C, 6, S. 56, Gl. 18):

$$\lambda = \frac{3}{4 . \pi . \varrho^2 . N},$$

wenn $V = 1$ ist:

$$\lambda' = \lambda - \varrho \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 8)$$

Denselben Gedanken hat auch van der Waals [1]) verfolgt und ist dabei zu Formeln gelangt, welche mit Rücksicht auf anderweite Betrachtungen eine neue Berechnung der Molecularvolumina gestatten.

Der für die mittlere Weglänge gefundene uncorrigirte Werth [2]) λ ist deshalb etwas zu gross, weil bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses zweier Molecüle so verfahren worden ist, als ob der von der Wirkungssphäre eines Molecüles bei der Durchlaufung des mittleren Weges beanspruchte Raum ein Cylinder wäre, dessen Basis der Querschnitt der Wirkungssphäre, dessen Höhe die mittlere Weglänge λ ist. Streng genommen ist jedoch zu beachten, dass dieser Raum an den Enden kugelförmig begrenzt ist.

---

[1]) Die Originalarbeit von van der Waals, Over de continuiteit van den gas-en vloeistoftoestand. Academisch proefschrift. Leiden 1873, ist mir leider nicht zugänglich gewesen. Ich muss mich daher mit den Auszügen begnügen, welche sich in den Beiblättern zu Poggendorff's Annalen Bd. 1, S. 10 bis 21, und bei O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, S. 67 bis 76, S. 297 bis 231 und S. 297 bis 298 vorfinden.

[2]) Wir folgen hier: O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, S. 297.

Erfolgten alle Zusammenstösse genau central, so würde von dem früher berechneten Werthe der mittleren Weglänge genau der Halbmesser einer Wirkungssphäre abzuziehen sein, wie dies von **Clausius** geschehen ist. Da aber die Zusammenstösse im Allgemeinen nicht central stattfinden, so ist die abzuziehende Grösse kleiner.

Beträgt der Winkel, unter dem zwei Molecüle zusammenstossen, φ, so beträgt die Correction $\varrho \,.\, \cos\varphi$. Die Wahrscheinlichkeit eines zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegenden Stosswinkels ist das Verhältniss der Projection des ringförmigen Elementes $2\pi \sin\varphi \,.\, d\varphi$ der Kugelfläche auf die Querschnittsebene zum ganzen Querschnitte selbst. Die Wahrscheinlichkeit ist also:

$$2 \sin\varphi \,.\, \cos\varphi \,.\, d\varphi.$$

Der Mittelwerth der Correction ist demnach:

$$= 2\varrho \,.\, \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \cos^2\varphi \,.\, \sin\varphi \,.\, d\varphi = \frac{2}{3}\varrho.$$

Van der Waals selbst hatte dieselbe zu $\frac{1}{2}$ angenommen.

Die genaue Formel für die mittlere Weglänge lautet demnach:

$$\lambda' = \lambda - \frac{2}{3}\varrho \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 9)$$

oder:

$$\lambda' = \frac{1}{\sqrt{2}} \,.\, \frac{\delta^3 - \sqrt{2} \,.\, \frac{2}{3}\pi \,.\, \varrho^3}{\pi \,.\, \varrho^2} \quad \ldots\ldots \quad 10)$$

Diese Formel bringt nun **van der Waals** mit anderen bekannten Grössen durch folgende Betrachtung in Zusammenhang:

Die Abweichungen der Gase, wie sie in der Natur vorkommen, vom Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase erklärt er dadurch, dass nicht nur die in nächster Nähe wirksame gegenseitige Anziehung der Molecüle die Gültigkeit dieses Gesetzes beeinträchtige (die Kraft der Cohäsion), sondern dass auch die räumliche Ausdehnung der Molecüle von störendem Einflusse sei.

Die **Clausius**'sche Formel:

$$p \,.\, v = \frac{1}{3} \,.\, n \,.\, m \,.\, u^2,$$

worin u der aus der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle berechnete Mittelwerth der Geschwindigkeit ist (man sehe Bd. 2, I, C, 2, S. 35, Gl. 2), kann man auch in folgender Form darstellen:

$$\frac{3}{2} \cdot p \cdot v = \frac{1}{2} n \cdot m \cdot u^2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 11)$$

In dieser Gestalt steht auf der rechten Seite der Gleichung die früher mit $\mathfrak{T}_f$ bezeichnete kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle. Auf der linken Seite steht eine Arbeit.

In dieser Arbeit ist aber noch nicht berücksichtigt: in p die Kraft der zwischen den Molecülen thätigen Cohäsionskräfte, deshalb muss p um diese Kraft, wir wollen sie mit $\mathfrak{C}$ bezeichnen, vergrössert werden. Das Volumen v aber muss um eine Grösse b verkleinert werden, da die im Volumen v enthaltenen n Gasmolecüle nicht im ganzen Raume v sich bewegen können, sondern nur in dem, welcher von den sich bewegenden Molecülen frei gelassen wird.

Deshalb giebt van der Waals dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase die etwas veränderte Form:

$$\frac{1}{2} n \cdot m \cdot u^2 = \frac{3}{2} (p + \mathfrak{C}) \cdot (v - b).$$

Die Grösse $\mathfrak{C}$, der aus den Cohäsionskräften resultirende Druck, lässt sich nach einem von Laplace in seiner Capillaritätstheorie gegebenen Verfahren bestimmen. Für uns genügt es darauf hinzuweisen, dass $\mathfrak{C}$, weil es aus der Wechselwirkung der anziehenden und angezogenen Theilchen besteht, dem Quadrate der Anzahl der vorhandenen Theilchen, also dem Quadrate der Dichtigkeit proportional sein muss.

Da in unserer Formel die bei der Ausdehnung des Gases veränderlichen Grössen aber nicht auf die Dichte, sondern auf das dieser reciproke specifische Volumen v bezogen sind, so muss $\mathfrak{C}$ demnach als eine dem Quadrate von v umgekehrt proportionale Grösse:

$$\mathfrak{C} = \frac{a}{v^2}$$

in die Rechnung eingeführt werden.

Führt man dies ein und berücksichtigt gleichzeitig, dass (man sehe Bd. 2, S. 35)

$$\frac{1}{3} n \cdot m \cdot u^2 = \mathfrak{R} \cdot T,$$

$$\frac{1}{3} n \cdot m \cdot u^2 = \frac{\mathfrak{R}}{\alpha} \cdot (1 + \alpha \cdot t),$$

so erhält man schliesslich, wenn man statt $\frac{\mathfrak{R}}{\alpha}$ einen Buchstaben R schreibt, für das Ausdehnungsgesetz der Gase, wie sie in der Natur vorkommen, die Form:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = R \cdot (1 + \alpha \cdot t),$$

oder ausgerechnet, für $t = 0$:

$$p \cdot v + \frac{a}{v} - b \cdot p - \frac{a \cdot b}{v^2} = R \quad \dots \quad 12)$$

Bekanntlich hat nun Regnault die von ihm beobachteten Abweichungen der Gase vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze durch eine Formel von folgender Gestalt (man sehe Bd. 1, III, B, 9, Gl. 22, S. 264) dargestellt:

$$\frac{p \cdot v}{p_0 \cdot v_0} = 1 - A \cdot \left(\frac{v_0}{v} - 1\right) + B \cdot \left(\frac{v_0}{v} - 1\right)^2 \quad \dots \quad 13)$$

Setzt man hierin $v_0 = 1$ und $p_0 = 1$ m Quecksilberdruck und rechnet aus, so kann man dieser Gleichung folgende Gestalt geben:

$$p \cdot v + \frac{A + 2B}{v} - \frac{B}{v^2} = 1 + A + B \quad \dots \quad 14)$$

Dieser Ausdruck stimmt mit dem von van der Waals gegebenen sofort vollständig überein, wenn man in dem kleinen Correctionsgliede $b \cdot p$ die Grösse p nach dem sehr angenähert richtigen Boyle-Mariotte'schen Gesetze,

$$p = \frac{v_0 \cdot p_0}{v} = \frac{1}{v},$$

durch $\frac{1}{v}$ ersetzt.

Dann nimmt das Ausdehnungsgesetz der Gase die Gestalt an:

$$p \cdot v + \frac{a - b}{v} - \frac{a \cdot b}{v^2} = R \quad \dots \dots \quad 15)$$

und der Vergleich mit der Regnault'schen Formel ergiebt folgende zur Bestimmung der Grössen a, b und R ausreichende Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} a - b = A + 2 \cdot B \\ a \cdot b = B \\ R = 1 + A + B \end{array}\right\} \quad \dots \dots \quad 16)$$

Hiernach hat O. E. Meyer aus Regnault's Interpolationsformeln, van der Waals aus denselben Ausdrücken auf etwas anderem Wege und aus Beobachtungen von Cailletet Werthe für a und b gefunden, die in nachstehender Tabelle enthalten sind.

Ausserdem hat van der Waals die Grössen a und b für Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff auch noch aus den Beobachtungen von Andrews und Caignard Latour über die kritischen Temperaturen (man sehe hierüber Bd. 1, II, B, 1, S. 560 etc.) dieser Substanzen bestimmt. Er ist hierbei von dem richtigen Gedanken ausgegangen, dass in diesem Grenzzustande die Cohäsionskräfte der kinetischen Energie der Translationsbewegung der Molecüle das Gleichgewicht halten [1]).

---

[1]) Man sehe hierüber: Beiblätter zu Poggendorff's Annalen, Bd. 1, S. 27.

Es hat sich für a und b ergeben:

	Gültig für $p = 1$ m Quecksilbersäule:							
	Luft		N		H		CO_2	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Meyer aus Regnault's Zahlen . . .	0,00501	0,00387	0,00303	0,00232	0,00265	0,00318	0,00933	0,00078
v. d. Waals a. Regnault's Zahlen . . .	0,0037	0,0026	—	—	0	0,00065	0,0115	0,0030
v. d. Waals a. Cailletet's Versuchen . .	0,0037	0,0015	—	—	0	0,0004	—	—
v. d. Waals aus Andrew's etc. Versuchen	—	—	—	—	—	—	0,0115	0,0023
Mittel:	0,0043	0,0028	0,0030	0,0023	0,0009	0,0014	0,0107	0,0016

Die physikalische Bedeutung der Grösse b kann leicht gefunden werden. Multipliciren wir nämlich in der früher von O. E. Meyer abgeleiteten vollständigen Formel 10) für die mittlere Weglänge λ' Zähler und Nenner mit N, so erhalten wir:

$$\lambda' = \frac{1}{\sqrt{2} \,.\, \pi \,.\, N \,.\, \varrho^2} \cdot \left(N \,.\, \delta^3 - \sqrt{2} \,.\, N \cdot \frac{2}{3} \cdot \pi \,.\, \varrho^3\right).$$

Setzt man hierin $N \,.\, \delta^3 = v$ und beachtet, dass das Correctionsglied, welches von v subtrahirt wird, hier dieselbe Bedeutung hat, wie in der van der Waals'schen Formel die Correction b, so ergiebt sich sofort, dass:

$$b = \frac{2\sqrt{2}}{3} \cdot N \,.\, \pi \,.\, \varrho^3 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 17)$$

ist.

Nun ist aber mit grosser Annäherung die früher von uns bestimmte mittlere Weglänge λ:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, \pi \,.\, \varrho^2 \,.\, N};$$

wenn man dies in Gl. 17) einführt, erhält man:

$$\varrho = \frac{3}{2} \,.\, b \,.\, \lambda.$$

Damit ist aber eine neue Formel gewonnen, aus der man mit Leichtigkeit den Radius der Wirkungssphäre ϱ bestimmen kann; wenn die Grösse b der van der Waals'schen Formel und die mittlere Weglänge λ bekannt ist.

O. E. Meyer [1]) macht darauf aufmerksam, dass, weil b und λ beide vom Drucke abhängig sind und die früher gefundenen Werthe von λ sich auf Atmosphärendruck beziehen, die Grösse b mit dem Drucke p multiplicirt werden müsse. Die Formel nimmt deshalb die Gestalt:

$$\varrho = \frac{3}{2} \cdot p \cdot b \cdot \lambda \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 18)$$

an, wobei p die Quecksilberhöhe in Metern bezeichnet, auf die sich der Werth von b bezieht.

Führen wir die Rechnung mit obengenannten Mittelwerthen von b aus, so findet man:

	Grösse b	Mittlere Weglänge λ in cm	Durchmesser eines Molecüles ϱ in cm
Stickstoff	0,0023	0,0000098	$34 \cdot 10^{-9}$
Kohlensäure	0,0016	0,0000066	$16 \cdot 10^{-9}$
Wasserstoff	0,0014	0,0000194	$41 \cdot 10^{-9}$
Luft	0,0028	0,0000098	$41 \cdot 10^{-9}$

Auch die von van der Waals und von O. E. Meyer gegebenen Werthe bewegen sich in derselben Grössenordnung.

Früher (S. 238) erhielten wir für Kohlensäure als obere Grenze: $\varrho = 111 \times 10^{-9}$ cm, und dieser Werth stimmt mit dem hier gefundenen sehr befriedigend überein.

5. Neue Bestimmung des Querschnittes, des Volumens, der Anzahl, der gegenseitigen Entfernung und des Gewichtes der Molecüle.

Benutzt man für den Durchmesser eines Kohlensäuremolecüles den Werth:

$$\varrho = 16 \cdot 10^{-9} \text{ cm},$$

so ergiebt sich für den Querschnitt desselben:

$$\frac{1}{4} \pi \varrho^2 = 20 \times 10^{-17} \text{ qcm},$$

[1]) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, S. 230.

und für das Volumen:

$$\frac{1}{6}\,\pi\,\varrho^3 = 21 \times 10^{-25}\,\text{cbcm}.$$

Dürfte man diesen Zahlen eine grössere Zuverlässigkeit zuschreiben, so könnte man aus dem Molecularvolumen der Kohlensäure und den früher (auf S. 235) aus den Reibungsconstanten und Moleculargewichten bestimmten Verhältnissen der Molecularvolumina verschiedener Substanzen leicht auch für andere Gase und Dämpfe die absolute Grösse des Molecularvolumens ableiten.

Da wir früher für Kohlensäure die Summe sämmtlicher Molecularquerschnitte (S. 227) gleich: 26700 qcm und jetzt den Querschnitt eines Molecüles $= 20 \times 10^{-17}$ qcm gefunden haben, so ergiebt sich für die Anzahl der im Cubikcentimeter enthaltenen Molecüle N:

$$N = \frac{26700}{20\,.\,10^{-17}} = 133 \text{ Trillionen}.$$

O. E. Meyer findet für Luft:

$$N = 21 \text{ Trillionen}.$$

Wenigstens der Grössenordnung nach stimmen diese Zahlen überein; eigentlich sollte man nach der Avogadro'schen Regel für alle Gase dasselbe N finden.

Bei der geringen Zuverlässigkeit der zu Grunde liegenden Zahlen muss man jedoch mit der gefundenen Uebereinstimmung zufrieden sein.

Die von uns gefundene Zahl N gilt übrigens für einen Druck von 1 m Quecksilbersäule; für den Druck von 1 Atmosphäre müsste dieselbe noch mit 0,76 multiplicirt, also auf circa 100 Trillionen Molecüle im Cubikcentimeter reducirt werden.

Da

$$N\,.\,\delta^3 = 1$$

ist, wenn δ den mittleren Abstand zweier Molecüle bezeichnet, so ist die Grösse δ:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt[3]{N}} = \frac{1}{\sqrt[3]{100\,.\,10^{-18}}} = 0{,}22\,.\,10^{-6}\text{ cm}.$$

Der mittlere Abstand δ zweier Molecüle beträgt also ungefähr 2 Milliontel Millimeter.

Es ist also, da für Kohlensäure die mittlere Weglänge λ:

$$\lambda = 66\,.\,10^{-7}$$

ungefähr:

$$\lambda = 30\,.\,\delta.$$

Nach Clausius aber verhält sich (Bd. 2, I, C, 6, S. 57) der von den Molecülen selbst ausgefüllte Raum v zum ganzen Raume V wie ein Achtel des Halbmessers eines Molecüles zur mittleren Weglänge, also:

$$v \,.\, V = \frac{\varrho}{8} \,.\, \lambda$$

oder:

$$\frac{v}{V} = \frac{\varrho}{8 \,.\, \lambda} = 0{,}003.$$

Die Molecüle nehmen also bei Atmosphärendruck und 0° nur ungefähr den 3000sten Theil des Raumes ein, den das Gas überhaupt erfüllt [1]).

Nimmt man die Anzahl der im Cubikcentimeter enthaltenen Molecüle im Mittel (arithmetisches Mittel aus 100 Trillionen und 20 Trillionen) gleich 60 Trillionen an, so wird, da ein Cubikcentimeter Wasserstoff:

$$0{,}001293 \times 0{,}0693 \text{ g} = 0{,}0000896 \text{ g}$$

wiegt, das Gewicht $\mathfrak{g}$ eines Wasserstoffmolecüles gleich:

$$\mathfrak{g} = \frac{0{,}0000896}{60 \,.\, 10^{-18}} = 15 \,.\, 10^{-23} \text{ g}$$

gefunden.

Nehmen wir das Volumen eines Wasserstoffmolecüles (man sehe S. 235) gleich $\frac{5{,}3}{26{,}6}$ des Volumens eines Kohlensäuremolecüles und dieses letztere $= 21 \,.\, 10^{-25}$ cbcm an, so findet man das specifische Gewicht σ eines Wasserstoffmolecüles gleich:

$$\sigma = \frac{15 \,.\, 10^{-23} \,.\, 26{,}6}{21 \,.\, 10^{-25} \,.\, 5{,}3} = 360.$$

Mit der im Vorstehenden für die absoluten Dimensionen der Molecüle gefundenen Grössenordnung stimmen auch die Resultate der auf anderem Wege angestellten Betrachtungen über die Grösse der Molecüle und Atome überein.

Faraday hat Goldhäutchen hergestellt, deren Dicke er gleich dem 100sten Theile einer Lichtwelle schätzt. Da ein solches Häutchen doch aus mindestens einer Schicht von Molecülen bestehen muss, so würde sich damit der Durchmesser eines Goldatomes kleiner als 5 Milliontelmillimeter ergeben. Wir fanden den Durchmesser eines Gasmolecüles gleich 0,3 Milliontelmillimeter.

W. Thomson schliesst aus Plateau's bekannten Versuchen, dass in einem Wasserhäutchen, welches eine geringere Dicke als 0,05 Milliontelmillimeter besässe, höchstens eine Schicht Molecüle enthalten sein könne.

Aus der Spannung eines galvanischen Zink-Kupfer-Elementes und der zur Elektrolyse des Wassers nöthigen Energie schliesst Lorenz,

[1]) Clausius schätzte mit sehr sicherem Blicke schon zu einer Zeit, als man die zur Berechnung nöthigen experimentellen Daten noch nicht kannte (1857), $\frac{v}{V} = 0{,}001$. Man sehe Abhandlungen Bd. 2, 1. Aufl., S. 273.

dass der mittlere Abstand zweier Wassermolecüle geringer als 0,1 Milliontelmillimeter sein müsste.

Thomson kommt auf Grund seiner Messungen der Kraft, mit welcher sich zwei durch Volta'sche Elektricität geladene Platten anziehen, zu dem Schlusse, dass der Durchmesser der Molecüle des Zinkes und des Kupfers grösser als 0,03 Milliontelmillimeter sein müsste.

Da bei Grenzbestimmungen, die auf so verschiedenartigen Betrachtungen beruhen, eine vollkommenere Uebereinstimmung der Resultate gar nicht erwartet werden kann, so dürfen wir die von uns gefundenen Dimensionen der Molecüle wohl als der Wahrheit ziemlich nahe kommende Zahlenwerthe ansehen.

6. Ueber die Wirkungsweise der Molecüle und Atome.

Durch die bisher besprochenen Untersuchungen musste die Frage noch unentschieden bleiben, welcher Natur die Kräfte sind, die zwischen den Molecülen und besonders zwischen den ein Molecül bildenden Atomen thätig sind.

Aus den Thomson-Joule'schen Versuchen über die Abkühlung von Gasen bei Ausdehnung ohne Arbeitsleistung wissen wir, dass die Gasmolecüle in ihren mittleren Entfernungen δ eine Anziehung von geringer Grösse auf einander ausüben.

Ueber die Natur der Kräfte, durch welche zwei zusammenstossende Molecüle nach dem Stosse wieder auseinander geschleudert werden, giebt die kinetische Gastheorie keinen Aufschluss. Die wesentlichsten Resultate dieser Theorie sind sogar von der Vorstellung, die man sich über die Natur dieser Kräfte machen könnte, vollkommen unabhängig.

L. Boltzmann [1]) ist in neuerer Zeit auf Grund seiner Untersuchungen dadurch zu Resultaten gekommen, welche mit der Erfahrung sehr gut übereinstimmen, dass er annahm, die Stosswirkung fände so statt, als ob die zu einem Molecüle zusammentretenden Atome ein starres Aggregat bildeten. Auch O. E. Meyer [2]) ist der Ansicht, dass bei dem Zusammenprallen zweier absolut harter Molecüle aus der Unmöglichkeit, dieselben zusammenzudrücken, im Momente des Stosses plötzlich eine zurückstossende Kraft entsteht.

Ich glaube, dass die Gasmolecüle bei ihrem Zusammenstosse allerdings als starre Gebilde anzusehen sind [3]), dass aber zur Erklärung ihrer scheinbaren Elasticität beim Zusammenstosse die Rotationsbewegungen der Mo-

---

1) L. Boltzmann, Ueber die Natur der Gasmolecüle. Poggend. Ann. Bd. 160, S. 175 u. 176.

2) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, S. 239.

3) Zu dem Resultate, dass die Molecüle eines vollkommenen Gases absolut starr sein müssten, sind wir schon im 1. Bande, S. 462, Z. 6 v. u. gelangt.

lecüle als Ganzes um ihren Schwerpunkt vollständig genügen. Infolge der im Allgemeinen nicht centralen Zusammenstösse werden alle Molecüle mehr oder minder heftige Rotationsbewegungen um Axen besitzen, welche durch den Schwerpunkt hindurch gehen. Beim Zusammenstosse rotirender Rotationskörper aber gelten 1) der Satz von der Erhaltung der Energie, 2) der Satz von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung, und 3) für eine grosse Zahl von sich bewegenden Molecülen im Mittel der Satz von der Erhaltung der Bewegung des gemeinsamen Schwerpunktes.

Nach den Untersuchungen von O. E. Meyer und G. Lübeck[1]) genügen diese drei Sätze, um eine Aenderung der Geschwindigkeit beim Zusammenstosse der Molecüle nach dem Gesetze des elastischen Stosses daraus herzuleiten, ohne dass man deshalb genöthigt ist, den Molecülen selbst Elasticität zuzuschreiben.

Wenn man somit jedenfalls auch nicht im Stande ist, die Natur der zwischen den Molecülen thätigen Kräfte zu erkennen, und wir für die zwischen den Atomen eines Molecüles wirkenden Kräfte von fast unendlicher Grösse erhalten, da die Molecüle absolut starr oder sehr nahe absolut starr sein sollen, so ist es doch möglich, die Grössenordnung der Energie der Kräfte angenähert zu schätzen, welche zwischen den Gasmolecülen thätig sind.

Boltzmann[2]) hat eine hierauf bezügliche Rechnung angestellt, die wir in Kürze mittheilen wollen.

Der mittlere Abstand zweier Molecüle möge beim flüssigen Wasser mit ζ bezeichnet werden, alsdann ist die Energie, welche nöthig ist, um den mittleren Abstand ζ um $x\zeta$ zu verringern, gleich:

$$\frac{10334 \,.\, \zeta^2 \,.\, x}{0{,}000016}.$$

Durch die Druckzunahme um eine Atmosphäre, d. h. um 10334 Kg per Quadratmeter wird das Volumen des Wassers um 0,000048, der Abstand ζ also um: 0,000016 ζ verringert. Eine Atmosphäre aber übt auf den einem Molecüle entsprechenden Flächeninhalt ζ^2 einen Druck aus von:

$$10334 \,.\, \zeta^2.$$

Da durch diese Kraft der Abstand ζ um 0,000016 ζ verringert wird, so gehört zu einer Verminderung von ζ um $x \,.\, \zeta$ eine $\frac{\zeta \,.\, x}{0{,}000016 \,.\, \zeta}$ mal grössere Kraft, also die oben angegebene Kraft, wenn es statthaft ist, das Gesetz, welches durch Versuche für geringe Compressionen gefunden worden ist, auch auf grössere Compressionen zu übertragen.

Die bei dieser Distanzverminderung geleistete Arbeit findet man, wenn man die Kraft mit der halben Distanzverminderung $\frac{x \,.\, \zeta}{2}$ multiplicirt.

---

[1]) Lübeck, Schlömilch's Zeitschrift für Math. u. Physik. 1877, Bd. 22, S. 126.

[2]) Boltzmann: Ueber das Wirkungsgesetz der Molecularkräfte. Wiener Sitzungsbericht. Bd. 66 (1872), 2. Abth., S. 213 bis 220.

Diese Arbeit $\mathfrak{L}$ ist demnach:

$$\mathfrak{L} = \frac{10334 \cdot \zeta^3 \cdot x^2}{0{,}000032}.$$

Diese Arbeit $\mathfrak{L}$ vergleicht Boltzmann mit der Energie der Molecularbewegung. Die Masse m eines Wassermolecüles ist, wenn Kilogramm und Meter neben einander als Einheiten fungiren:

$$m = \frac{1000 \cdot \varrho^3}{g}.$$

Die Summe der kinetischen Energie der beiden zusammenstossenden Molecüle ist:

$$2 \cdot \frac{m}{2} u^2 = m \cdot u^2.$$

Die Grösse u aber ist, nach der Clausius'schen Formel (Bd. 1, I, C, 3, S. 38, Gl. 9) berechnet, bei 0° gleich:

$$u = 614 \text{ Meter}.$$

Setzen wir den so gefundenen Werth der Energie gleich der Arbeit $\mathfrak{L}$, so ergiebt sich für x die Gleichung:

$$\frac{1000 \cdot 614^2 \cdot \varrho^3}{g} = \frac{10334 \cdot \varrho^3 \cdot x^2}{0{,}000032}$$

und hieraus findet man angenähert:

$$x = \frac{1}{3}.$$

Bei einer Temperatur von 0° nähern sich daher die Centra zweier Wasserdampfmolecüle, wenn sie central auf einander zufliegen, bis auf eine Distanz von $\frac{2}{3}\zeta$. Wenn aber ζ auf $\frac{2}{3}\zeta$ reducirt wird, so nimmt das Volumen V um $\frac{19}{27} V$ ab.

Um das Volumen V um 0,000048 V zu vermindern, war eine Atmosphäre nöthig, um dasselbe jedoch um $\frac{19}{27} V$ zu comprimiren, sind demnach:

$$\frac{19}{27} : 0{,}000048 = 14700 \text{ Atmosphären}$$

nöthig.

Die Kraft, mit der die Molecüle auseinander getrieben würden, wenn dieselben sich einander auf $\frac{2}{3}$ der Entfernung genähert hätten, welche sie im Zustande grösster Dichte besitzen, wäre demnach circa 15000 Atmosphären.

Mit Rücksicht auf die Anschauungen, auf welchen die Berechnung des Condensationscoefficienten 𝔳 beruhte (man sehe Bd. 2, S. 237) und dem vorhin von uns Bemerkten ist selbstverständlich diesem Rechnungsresultate nur eine ausserordentlich geringe Bedeutung beizulegen.

7. Schlussbemerkungen.

Wir können diesen Abschnitt nicht abschliessen, ohne unsere Ueberzeugung dahin auszusprechen, dass das Resultat unserer Untersuchungen, nach welchem der Durchmesser eines Molecüles ungefähr der zehnte Theil eines Milliontelmillimeters ist, eigentlich die Bestätigung dafür bringt, was man schon vielfach vermuthet hat, dass wir es in unserer Annahme von discreten untheilbaren Atomen, nicht mit einer die wahre Beschaffenheit der Materie enthüllenden Wahrheit zu thun haben, sondern dass diese Annahme lediglich eine jener Hypothesen ist, welche zu einer möglichst eingehenden Construction und mathematischen Discussion der Erfahrungsresultate trefflich geeignet war, ohne auf Realität Anspruch zu erheben.

Die Annahme untheilbarer Atome, welche nur ungefähr einige Tausendmal kleiner sind als die kleinsten sichtbaren Grössen [1]), enthält für einen philosophischen Abschluss der Atomistik einen unlösbaren Widerspruch.

Auch die Erscheinungen der Spectralanalyse, nach welchen die Bewegungen der einatomigen Quecksilber- und Cadmiummolecüle ein so reich gegliedertes Spectrum scharf definirbarer Linien giebt, deuten darauf hin, dass man nicht berechtigt ist, die Atome als untheilbare Monaden aufzufassen.

Die Schwierigkeit einen consequenten logischen Abschluss einer physikalischen Atomistik zu gewinnen, hat schon seiner Zeit Daniel Bernoulli veranlasst, sich der Cartesius'schen Lehre von den Wirbeln zuzuneigen, und bestimmte Rankine und neuerdings W. Thomson [2]), die lange vergessene Lehre des Cartesius wieder aufzunehmen.

Die nicht immer ganz klaren Vorstellungen Rankine's, aus welchen dieser die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie entwickelte, haben durch Thomson eine sehr präcise Formulirung erhalten, dadurch, dass der Letztere an die berühmte Untersuchung von Helmholtz [3]) über die Wirbelbewegungen einer sich ohne Reibung bewegenden Flüssigkeit anknüpfte. In dieser Abhandlung definirt Helmholtz unter dem Namen

---

[1]) Helmholtz hat bekanntlich Poggend. Annalen Jubelband, S. 557 dargethan, dass die Grenze der Sichtbarkeit kleiner Gegenstände im Mikroskop wegen der Diffraction des Lichtes ungefähr beim 4000sten Theile eines Millimeters liegt.

[2]) W. Thomson, On vortex atoms. Phil. Mag. 4. Serie. Bd. 34, S. 15 bis 25 (1867).

[3]) Helmholtz, Crelle's Journal. Bd. 55 (1858), S. 25.

Wirbellinien krumme Linien, welche sich in der Flüssigkeit derart ziehen lassen, dass sie in ihrem ganzen Verlauf überall gegen die Richtung der Rotationsbewegung des Wirbels senkrecht stehen, so dass sie der Rotationsaxe parallel verlaufen; unter Wirbelfäden versteht er dünne Flüssigkeitsfäden, deren Axe von einer Wirbellinie gebildet und welche äusserlich durch eine Schaar von Wirbellinien begrenzt wird[1]). Helmholtz hat nun gezeigt, dass bei gewissen in der Natur erfüllten Voraussetzungen über das Wirkungsgesetz der von aussen auf die Flüssigkeit ausgeübten Kräfte alle Bewegungen so stattfinden müssen, dass jede Wirbellinie fortwährend aus denselben Flüssigkeitstheilchen zusammengesetzt bleibt. Da die Wirbellinien im Allgemeinen in sich zurücklaufende Curven sind, so enthält jeder Wirbelfaden eine endliche, stets unveränderliche Menge von Flüssigkeit, welche ihre ringförmige Gestalt und ihren Ort verändern, ihre Verbindung aber nicht lösen kann.

Diesen Satz, dass die Erzeugung neuer Wirbel und neuer Wirbelfäden ein Act der Schöpfung sein würde und dass die einmal vorhandenen nicht ohne Einwirkung einer ausserhalb stehenden Kraft vernichtet werden können, hat W. Thomson zum Ausgang seiner neuen Atomistik gemacht.

Er nimmt an, dass die Atome Wirbelfäden seien und wählt zu ihrer Veranschaulichung ein Bild, er vergleicht sie mit den vom Tabacksraucher geblasenen Rauchringen.

Man kann sich gemäss dieser Anschauung die Materie als eine den Raum stetig erfüllende Substanz vorstellen und muss dann annehmen, dass die continuirliche Masse sich in kleine ringartig oder auch fadenförmig gestaltete Theilchen sondert, welche durch keine innerhalb der Welt wirkende Kraft weiter getheilt werden, vermehrt oder vermindert werden können.

Die Undurchdringlichkeit und die Wirbelbewegung verleiht den Wirbelatomen Eigenschaften, welche denen der Elasticität sehr ähnlich sind, so dass die Abstossungen zweier zusammenstossender Wirbelatome dadurch erklärt werden können. — Auch eine Wirkung solcher Wirbelatome in die Ferne wäre vollkommen verständlich, da Thomson und Tait[2]), Kirchhoff[3]) und auch Boltzmann[4]) gezeigt haben, dass Ringe und andere Körper, welche sich in einer bewegten Flüssigkeit befinden, scheinbar eine der elektrodynamischen vergleichbare Anziehung auf einander ausüben. Die zwischen den Wirbelatomen befindliche, nicht bewegte Materie könnte also eine Uebertragung dieser Kraft vermitteln.

---

[1]) Wir folgen hier der Darstellung O. E. Meyer's, Kinetische Theorie der Gase, S. 244.

[2]) Theoretische Physik, deutsche Ausgabe von Helmholtz und Wertheim, Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn. Bd. 1, S. 297.

[3]) Crelle's Journal Bd. 71 (1870), S. 287 u. S. 263.

[4]) Crelle's Journal Bd. 73, S. 111.

Wir glaubten diesen Abschnitt nicht abschliessen zu dürfen, ohne wenigstens auf diese vielversprechende Thomson'sche Wirbeltheorie hingewiesen zu haben. Dieselbe berechtigt zu der Hoffnung, dass sie die Annahme eines von der übrigen Materie wesentlich verschiedenen Aethers in der Optik entbehrlich machen, und dass sie die elektrischen Erscheinungen eng mit den optischen und calorischen Vorgängen zu verknüpfen gestatten wird; ausserdem besitzt sie den grossen Vorzug, dass ihr nicht dieselben philosophischen Bedenken entgegenstehen, wie der bisherigen Atomistik.

II.

THERMOCHEMIE.

A. Atomgewicht und specifische Wärme.

1. Vorbemerkungen.

Während in ihren ersten Anfängen Physik und Chemie so eng mit einander verknüpft waren, dass es kaum möglich ist, die Unterschiede derselben zu erkennen, trat im weiteren Verlaufe der Entwickelung eine für die Förderung der Erkenntnisse sehr dienliche Arbeitstheilung ein, welche vor Kurzem in einer noch weiteren Durchführung derselben insofern sogar zu Missständen zu führen drohte, als keine dieser Wissenschaften die Erfahrungsthatsachen der anderen genügend berücksichtigte. In neuerer Zeit ist nun immer fühlbarer das Bedürfniss hervorgetreten, gerade die gemeinsamen Gebiete vorzugsweise anzubauen, da man immer mehr erkannte, dass der Kernpunkt zu einer möglichst einfachen und vollständigen Erklärung, nicht bloss Beschreibung, der physikalischen und chemischen Vorgänge in einer Mechanik der Atome zu suchen sei.

Ueber die Eigenschaften der Atome haben aber einerseits physikalische und andererseits chemische Erfahrungsthatsachen gewisse Annahmen nöthig gemacht, und erst aus der Zusammenfassung beider entwickelt sich allmählich ein immer klareres Bild über die Kräfte, welche als zwischen den Atomen wirksam vorausgesetzt werden müssen, und über die Grössenbeziehungen, welche wir zwischen den kleinsten Bestandtheilen der Körper als vorhanden anzunehmen genöthigt sind.

Aus diesem allgemein als richtig anerkannten leitenden Gedanken ergab sich ganz von selbst das Bedürfniss, das der Chemie und Physik gemeinsame Gebiet gesondert zu bearbeiten, und es ist dadurch eine neue Disciplin entstanden, welche von einer Anzahl hervorragender Gelehrten mit Vorliebe gepflegt wird, es ist dies die „Physikalische Chemie“.

Obgleich sich nun diese Disciplin auch auf viele Gebiete erstreckt, welche mit der mechanischen Wärmetheorie in keinem directen Zusammenhange stehen (Spectralanalyse, optische Constanten, Elektrolyse, magnetische Eigenschaften), so ist doch einer der hauptsächlichsten Theile der physikalischen Chemie derjenige, welcher die Beziehungen behandelt, welche zwischen Wärmeerscheinungen und chemischen Vorgängen bestehen, und dieser Theil wird gewöhnlich mit dem Namen Thermochemie bezeichnet.

Wenn es uns im Folgenden auch nicht möglich sein wird, ein vollständiges Lehrgebäude der Thermochemie aufzustellen, so wollen wir doch versuchen, die hauptsächlichsten Sätze derselben und die wichtigsten empirischen Grundlagen, auf welchen diese ruhen, zusammenzustellen.

2. Die Atomgewichte und die Atomigkeit.

Die Chemie ist durch ihre Zerlegungsmittel bis jetzt bei ungefähr 63 bis 65 Stoffen angelangt, welche wesentlich von einander abweichende chemische und physikalische Eigenschaften zeigen, und die sie zur Zeit noch nicht vermochte in noch weitere ungleichartige Bestandtheile zu trennen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die elementaren Bestandtheile einer Verbindung aus dieser stets wieder in denselben Mengen und mit denselben Eigenschaften gewonnen werden können, mit welchen sie in die Verbindung eingetreten waren.

Ferner hat man allgemein wahrgenommen, dass auch die kleinsten Theile chemischer Verbindungen, welche man auf mechanischem Wege herzustellen vermochte, unter sich gleichartig waren und Eigenschaften besassen, welche von denen der kleinsten Theile der Bestandtheile abwichen.

Aus dieser Erfahrungsthatsache hat man geschlossen, dass die Elemente mit ihren Eigenschaften in den Verbindungen fortbestehen, und dass die Molecüle zusammengesetzter Körper aus den Atomen oder Atomcomplexen der Elemente bestehen, und dass die Eigenschaften der so gebildeten Molecüle von denen der Atome der Bestandtheile wesentlich verschieden sind.

Es hat sich ferner gezeigt, dass in den zusammengesetzten Körpern, sofern sie den Namen einer chemischen Verbindung im engeren Sinne verdienen, die Elemente immer in bestimmten Gewichtsverhältnissen enthalten sind. Zerlegt man z. B. Zinnober, so finden sich in demselben 200 Gewichtstheile Quecksilber und 32 Gewichtstheile Schwefel; zerlegt man das schwarze Schwefelquecksilber, so findet man 200 Gewichtstheile Quecksilber und 16 Gewichtstheile Schwefel. Ferner verbinden sich 16 Gewichtstheile Sauerstoff mit 400 Gewichtstheilen Quecksilber zu Quecksilberoxydul und mit 200 Gewichtstheilen Quecksilber zu Quecksilberoxyd.

Man erkennt sofort, dass, wenn man annimmt, jedes Molecül des schwarzen Schwefelquecksilbers bestehe aus gleichviel Atomen Quecksilber und gleichviel Atomen Schwefel, jedes Molecül Zinnober aus doppelt soviel Atomen Schwefel als Atomen Quecksilber besteht etc., und das Gewicht jedes Atoms des Schwefels sich zu dem Gewichte jedes Quecksilberatoms wie 16 zu 200 verhält [1]).

Die Gewichte der Atome selbst kann man auf solche Weise selbstverständlich nicht bestimmen (man sehe Bd. 2, I, H, S. 247), wohl aber kann das Verhältniss der Atomgewichte durch derartige Betrachtungen bis auf zwei einfache Zahlenfactoren genau bestimmt werden. Gerade die Lösung der Aufgabe, wie viele Atome jedes Elementes in ein Molecül der Verbindung eingetreten sind, ist häufig sehr schwierig.

In vielen Fällen kommt da das Avogadro'sche Gesetz zu Hülfe, welches sich, wie wir gesehen haben, aus der kinetischen Theorie der Gase ganz von selbst ergiebt [2]).

Wir fanden schon im ersten Abschnitte dieses Bandes, S. 24, den Satz, dass bei gleicher Temperatur und Druck in gleichen Volumen vollkommener Gase gleichviel Molecüle enthalten sein müssen. Für Gase ergiebt sich hieraus ein einfacher Anhalt, die Verhältnisse der Molecülgewichte, wenn auch nicht der Atomgewichte zu bestimmen. Denn da die Anzahl der in gleichen Räumen unter sonst gleichen Umständen vorhandenen Molecüle gleich gross ist, so müssen sich die Gewichte gleicher Volumina, also die auf gleiche Verhältnisse bezogenen specifischen Gewichte unmittelbar wie die Gewichte der Molecüle verhalten.

Für solche Gase, deren Molecüle aus nur einem Atom bestehen, würden demnach die so erhaltenen Zahlen unmittelbar die Atomgewichte sein.

Für zusammengesetzte Substanzen bezeichnen mehrfach Atom und Molecül dieselbe relative Gewichtsmenge, doch giebt es auch eine Anzahl von Verbindungen, deren Molecüle als aus zwei Atomen oder als aus zwei oder mehr Atomcomplexen im engeren Sinne zusammengesetzt angenommen werden müssen. Zur ersten Classe gehört die Salzsäure, zur zweiten das Aethyl, dessen Molecül aus zwei Atomen Aethyl zusammengesetzt ist. Für die Elemente ist in den meisten Fällen das Moleculargewicht das Doppelte des Atomgewichts, jedoch giebt es auch Elemente, in welchen das elementare Atom zugleich das Molecül darstellt, z. B. beim Quecksilber; bei anderen Elementen ist man genöthigt, anzunehmen, dass deren Molecüle aus drei (Ozon) und vier (Phosphor, Arsen) gleichartigen elementaren Atomen zusammengesetzt seien.

Die Chemiker [3]) verstehen, etwas abweichend vom physikalischen Sprachgebrauch, unter Molecül die kleinste Menge einer Substanz, welche

---

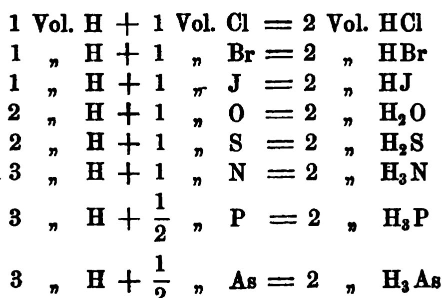
1) Eine grosse Zahl schöner hierhergehöriger Beispiele findet man z. B. in Rammelsberg's Grundriss der Chemie gemäss den neueren Anschauungen, 4. Auflage, 1874, S. 7.

2) Man sehe z. B. Bd. 2, I, B, 3, S. 24.

3) A. Naumann, Thermochemie (Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn 1869), S. 6.

im freien (unverbundenen) Zustande besteht, unter Atom hingegen diejenige kleinste Menge der Substanz, welche in einem Molecüle vorkommt.

Zur Entscheidung über die Anzahl der in einem Molecüle vorhandenen Atome haben zwei Erfahrungen geführt, welche durch folgende Beispiele erläutert werden mögen. Bei Verbindungen, respective Zerlegung hat sich gezeigt, dass, wenn sich die Elemente und ebenso die Verbindungen unter gleichem Drucke und gleicher Temperatur in Gasform befinden,



$$1 \text{ Vol. H} + 1 \text{ Vol. Cl} = 2 \text{ Vol. HCl}$$
$$1 \text{ „ H} + 1 \text{ „ Br} = 2 \text{ „ HBr}$$
$$1 \text{ „ H} + 1 \text{ „ J} = 2 \text{ „ HJ}$$
$$2 \text{ „ H} + 1 \text{ „ O} = 2 \text{ „ } H_2O$$
$$2 \text{ „ H} + 1 \text{ „ S} = 2 \text{ „ } H_2S$$
$$3 \text{ „ H} + 1 \text{ „ N} = 2 \text{ „ } H_3N$$
$$3 \text{ „ H} + \frac{1}{2} \text{ „ P} = 2 \text{ „ } H_3P$$
$$3 \text{ „ H} + \frac{1}{2} \text{ „ As} = 2 \text{ „ } H_3As$$

ist.

Es findet bei der chemischen Verbindung verschiedener elementarer Gase also entweder eine einfache Addition der Volumina oder eine Verdichtung in der Weise statt, dass das Volumen der Verbindung immer doppelt so gross als dasjenige ist, welches bei gleichem Druck und Temperatur als ein Raumtheil Wasserstoff bezeichnet wird.

Legten sich die n Molecüle Wasserstoff und die n Molecüle Chlor, welche im ersten Falle in jeder Volumeneinheit enthalten sind, einfach zusammen, so müssten n Molecüle HCl entstehen, und diese bei ungeändertem Drucke und gleicher Temperatur genau ebensoviel Raum beanspruchen, als vorher einer von beiden Bestandtheilen. Da nun aber der gebildete Chlorwasserstoff erfahrungsgemäss unter gleichen Umständen ebensoviel Raum beansprucht, als vor der Verbindung beide Bestandtheile mit ihren zusammen $2n$ Molecülen, so ist man genöthigt, anzunehmen, dass nicht n, sondern $2n$ Molecüle HCl gebildet worden sind. Dies kann man sich aber nur so erklären, dass jedes Molecül des unverbundenen Wasserstoffs und Chlors aus mindestens zwei Atomen bestanden hat, welche bei der Verbindung auseinandergefallen sind. An sich kann man eigentlich nur schliessen, dass jedes Molecül aus einer geraden Anzahl Atomen bestanden habe, der Einfachheit wegen drückt man dies dadurch aus, dass man sagt, das Molecül des H, des Cl etc. ist zweiatomig. Das Nämliche schliessen wir vom Br, J, O, S und N. Eine Ausnahme jedoch machen unter den obengenannten die vier Elemente P, As, Hg und Cd. Wir sind aus ähnlichen Gründen genöthigt, anzunehmen, dass zum Molecüle des P und As nicht 2, sondern 4 Atome gehören, und dass beim Hg und Cd schon ein einziges Atom das Molecül bildet.

Diese Elemente sind demzufolge gleichzeitig dieselben, welche Ausnahmen von dem Volumengesetze repräsentiren, dass das Gewicht der Volumeneinheit Gas des betreffenden Elementes, H = 2 gesetzt, gleich dem doppelten Atomgewicht ist [1]). Es sind nämlich die Dampfdichten (d. h. die Gewichte der Volumeneinheit unter sonst gleichen Umständen) bezogen auf das Gewicht der Volumeneinheit Wasserstoff als Einheit:

Namen der Elemente	Dampfdichte bezogen auf Wasserstoff als Einheit	Gegenwärtig angenommenes Atomgewicht
Wasserstoff	1	1
Chlor	35,5	35,5
Brom	80	80
Jod	127	127
Sauerstoff	16	16
Schwefel	32	32
Stickstoff	14	14
Phosphor	63,8	31
Arsen	153	75
Cadmium	56,9	112
Quecksilber	100,7	200

Die Atomgewichte des Phosphors und Arsens, zu deren Annahme man aus chemischen Gründen und nachher zu erwähnenden physikalischen Rücksichten genöthigt ist, müssten eigentlich nach dem Volumengesetze doppelt so gross und die des Cadmiums und Quecksilbers halb so gross sein.

3. Die Beziehung zwischen Atomgewichten und specifischen Wärmen der Elemente im starren Zustande.

Wollte man die Dampfdichten ohne Weiteres als Atomgewichte benutzen, so würden daraus gewisse Unzuträglichkeiten entstehen, die man aus anderen Analogien nicht für statthaft halten kann.

Setzte man z. B. das Gewicht eines Phosphoratoms gleich 62, so müsste man die Formel des Phosphorwasserstoffs H_6P schreiben, und das ist nicht

[1]) Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass dieses Volumengesetz auch nur dann streng richtig sein kann, wenn das Gas oder der Dampf des betreffenden Elementes als ein vollkommenes Gas angesehen werden kann, welches durchaus aus gleichartigen Molecülen besteht.

zulässig, weil dann die Analogie mit H_3N verloren ginge, die sonst in jeder anderen Beziehung zu erkennen ist. Man ist ähnlichen Uebelständen dadurch begegnet, dass man angenommen hat, das Molecül des Phosphors und Arsens bestehe aus vier, das des Quecksilbers und Cadmiums aus nur einem Atome. Auf das Detail der chemischen Gründe, welche hier maassgebend gewesen sind, können wir hier nicht wohl eingehen, sondern verweisen deswegen auf die neueren Lehr- und Handbücher der Chemie [1]).

Auf einen Grund jedoch wollen wir noch mit einigen Worten eingehen.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass die specifische Wärme der meisten in gleichem Aggregatzustande befindlichen Elemente in umgekehrtem Verhältnisse zum Atomgewichte steht. Zuerst machten Dulong und Petit [2]) auf diese merkwürdige Beziehung aufmerksam, späterhin ist von F. Neumann [3]) der Satz dahin erweitert worden, dass bei allen chemisch ähnlich zusammengesetzten Körpern sich die specifische Wärme ebenfalls umgekehrt verhalte, wie die Atomgewichte.

Man kann diesen Satz auch dahin aussprechen, die Atome chemisch ähnlicher Körper bedürfen zu gleicher Temperaturerhöhung gleicher Wärmemengen.

Für die Elemente, welche im starren Zustande vorkommen, belegt diesen Satz nachstehende Tabelle [4]).

---

[1]) Besonders ausführliche Auseinandersetzung findet man z. B. in: L. Meyer, Die modernen Theorien der Chemie. 3. Aufl. Breslau, 1876.

[2]) Dulong und Petit, Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. Ann. de chim. et de phys. 1. Serie, Bd. 106, S. 395 bis 413.

[3]) F. Neumann, Untersuchung über die specifische Wärme der Mineralien. Pogg. Ann. Bd. 23, S. 1 und Beobachtungen über die specifische Wärme verschiedener, namentlich zusammengesetzter Körper. Pogg. Ann. Bd. 126, S. 123.

[4]) Ausführlichere Belege findet man in: L. Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, 3. Aufl. 1876, S. 93 etc.

Tabelle der Atomwärmen der Elemente.

Namen der Elemente	Temperatur	Specifische Wärme C	Beobachter	Atom-gewicht K	Atom-wärme $K.C$
	°C.				
Aluminium	60	0,2143	Regnault	27,3	5,8
Antimon	?	0,0507	Dulong u. Petit	122	6,2
	55	0,0508	Regnault		6,2
	31	0,0523	Kopp		6,4
Arsen, amorph	45	0,0758	Wüllner	75	5,7
Arsen, kryst.	55	0,0814	Regnault		6,1
	45	0,0830	Wüllner		6,2
	56	0,0822	Neumann		6,2
Blei	55	0,0314	Regnault	206,4	6,5
Bor, kryst.	233	0,366	F. Weber	11,0	4,0
Bor, desgl.	600	0,5 ?			(5,5 ?)
Brom	— 51	0,0843	Regnault	80	6,7
Cadmium	55	0,0567	„	112	6,3
Calcium	50	0,170	Bunsen	39,9	6,8
Chrom	86	0,100	Kopp	52,4	5,2
Eisen	58	0,1138	Regnault	56	6,4
Gold	55	0,0324	„	196,2	6,4
Indium	50	0,0570	Bunsen	113,4	6,5
Jod	59	0,0541	Regnault	126,5	6,8
Iridium	60	0,0326	„	198	6,4
Kalium	— 34	0,1655	„	39,1	6,5
Kobalt	55	0,1067	„	58,6	6,3
Kohlenstoff					
a) Diamant	985	0,459	F. Weber	12	5,5
b) Graphit	978	0,467			5,6
Kupfer	55	0,0935	Regnault	63,3	5,9
	58	0,0952	„		6,0
	35	0,0930	Kopp		5,9
Lithium	64	0,9408	Regnault	7	6,6
Magnesium	60	0,2499	„	24	6,0
	34	0,2450	Kopp		5,9
Mangan	55	0,1217	Regnault	55	6,7

Tabelle der Atomwärmen der Elemente.

Namen der Elemente	Temperatur	Specifische Wärme C	Beobachter	Atomgewicht K	Atomwärme K . C
	° C.				
Molybdän	55	0,0722	Regnault	96	6,9
Natrium	— 14	0,2934	"	23	6,7
Nickel	55	0,1082	"	58,6	6,3
Osmium	60	0,0311	"	198,6	6,2
Palladium	55	0,0593	"	106,6	6,3
Phosphor, gelb	— 34	0,174	"	31	5,4
" "	19	0,189	"		5,9
" roth	67	0,170	"		5,3
Platin	55	0,0324	"	196,7	6,4
Quecksilber, fest	— 59	0,0319	"	200	6,4
" flüssig	50	0,0332	"	200	6,6
Rhodium	55	0,0580	"	104,4	6,1
Schwefel, rhombisch	67	0,178	"	32	5,7
" geschmolzen	56	0,203	"		6,5
Ruthenium	50	0,0611	Bunsen	103,5	6,3
Selen, amorph	— 9	0,0746	Regnault	78,0	5,8
" "	— 5	0,0953	Wüllner		7,6
" kryst.	59	0,0762	Regnault		5,9
" "	42	0,0840	Wüllner		6,6
Desgl.	61	0,0860	Neumann		6,7
Silber	55	0,0570	Regnault	108	6,2
Silicium, kryst.	232	0,203	F. Weber	28	5,7
Tellur	55	0,0474	Regnault	128	6,1
Thallium	58	0,0335	"	203,6	6,8
Wismuth	55	0,0308	"	210	6,5
Wolfram	55	0,0334	"	184	6,1
Zink	55	0,0955	"	64,9	6,1
Zinn	55	0,0562	"	118	6,6
	34	0,0548	Kopp		6,5
Zirkonium	50	0,0662	Dana	90	6,0

Wenn die aufgeführten Zahlen auch nicht absolut gleich sind, so muss man die grosse Uebereinstimmung derselben doch als einen Beweis

dafür ansehen, dass die Atomwärmen, d. h. die Producte aus der specifischen Wärme und dem Atomgewichte, sehr nahe constant sind.

Wollte man nun dem Quecksilber und Cadmium, dem Phosphor und Arsen die durch die Dampfdichte geforderten Atomgewichte zuschreiben, so würden deren Atomwärmen nur halb resp. doppelt so gross sein, als die der übrigen Elemente. Es giebt zwar auch hier grössere Abweichungen[1]), jedoch sind das besonders drei Substanzen, nämlich Kohlenstoff, Bor und Silicium, welche wieder unter sich verwandt sind, und mit den oben genannten in keiner Beziehung stehen, so dass man diese nicht wohl als Analogie zu Hülfe nehmen kann, auch gehen diese Differenzen nicht bis zur Hälfte oder bis zum Doppelten des Mittelwerthes 6,1.

Nachdem somit wenigstens an einigen Beispielen gezeigt worden ist, auf welche Weise man sich einigen Aufschluss über die Anzahl der Atome verschaffen kann, die zur Constitution eines Molecüles der betreffenden Substanz gehören, wollen wir noch kurz andeuten, auf welche Weise wenigstens in vielen Fällen die Atomgewichte bestimmt werden können.

Mit Hülfe des Volumengesetzes, dass unter sonst gleichen Umständen gleich grosse Volumina gleiche Anzahlen von Molecülen enthalten, ist es nun leicht, aus einer Dampfdichtenbestimmung das Atomgewicht auch solcher Elemente abzuleiten, welche nicht in Dampfform gebracht werden können und z. B. auch dem Dulong-Petit'schen oder Neumann'schen Gesetze nicht gehorchen.

Sind nämlich M oder M_1 die Gewichte der Molecüle, und D und D_1 die Dampfdichten zweier Gase, so verhält sich nach dem Avogadro'schen Gesetze:

$$M : M_1 = D : D_1.$$

Hieraus folgt:

$$M = \frac{M_1}{D_1} \cdot D.$$

Nun ist das Moleculargewicht M_1 des Wasserstoffs $M_1 = 2$ (1 Atom H = 1 gesetzt) und die Dampfdichte (d. i. das specifische Gewicht des H, Luft gleich 1 gesetzt) $D_1 = 0{,}0693$, mithin ist:

$$M = 28{,}88 \,.\, D \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Es ist nun beispielsweise die Gasdichte des Kohlenoxydes $D = 0{,}9698$ und die der Kohlensäure $D = 1{,}524$. Multiplicirt man diese Zahlen mit 28,88, so findet man das Moleculargewicht des Kohlenoxydes gleich 28

[1]) F. Weber hält es für wahrscheinlich, dass die Atomwärmen nahe constant gefunden werden, wenn man für die specifischen Wärmen die Werthe nimmt, welche für jede Substanz innerhalb des Intervalles gelten, innerhalb dessen die specifische Wärme am meisten eine Constante ist, d. h. am wenigsten mit steigender Temperatur wächst. Schon Regnault glaubte, dass man bei Bestimmung der specifischen Wärme dem Schmelzpunkt der Substanz nicht nahe sein dürfe.

Die physikalischen Bedingungen der Gültigkeit des Gesetzes haben wir nach Boltzmann's Untersuchungen in einem der folgenden Paragraphen, dem sechsten dieses Abschnittes, auseinandergesetzt.

und das der Kohlensäure gleich 44. Da nun die procentische Analyse ergeben hat, dass in der Kohlensäure mit 32 Gewichtstheilen Sauerstoff 12 Gewichtstheile Kohlenstoff und in dem Kohlenoxyd mit 16 Gewichtstheilen Sauerstoff 12 Gewichtstheile Kohlenstoff verbunden sind, so ist es sofort ersichtlich, dass für das Molecül der Kohlensäure nur die Formel CO_2, für das Molecül des Kohlenoxydes die Formel CO und für das Atomgewicht des Kohlenstoffs nur 12 zulässig ist.

In denjenigen Fällen, in welchen die vorgenannten Hülfsmittel zumal bei Verbindungen nicht zum Ziele führen, müssen die krystallographischen Beziehungen, besonders der Isomorphismus und alle sonstigen physikalischen und chemischen Eigenthümlichkeiten (Substitution, Werthigkeit) mit in Rechnung gezogen werden. Isomorphismus, Dampfdichte, specifische Wärme, Vertretungswerth streiten gegenseitig um den Rang, und da es schliesslich dem wohlerwogenen Ermessen überlassen bleibt, auf welchen dieser Umstände man zumal bei Verbindungen im Zweifelfall ein grösseres Gewicht zu legen hat, so erklärt es sich, dass die theoretischen Grundlagen in der Chemie so schwankend und so häufig Aenderungen unterworfen sind[1]).

4. Die physikalische Begründung der Avogadro'schen Hypothese für Gase mit mehratomigen Molecülen.

Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Bewegungszustände von Molecülsystemen, in welchen die Geschwindigkeiten nach dem Maxwell'schen Gesetze vertheilt sind, wurde Boltzmann auf eine Gleichung geführt, welche die Richtigkeit der Avogadro'schen Hypothese auch für den Fall mit Sicherheit aus theoretischen Gründen erkennen lässt, dass die Molecüle jene unregelmässigen sich durch Stösse fortwährend ändernden Bewegungen besitzen, welche Maxwell in seiner kinetischen Gastheorie voraussetzt.

Boltzmann zeigt nämlich in seiner Abhandlung: „Ueber das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolecülen" [2]), dass, wenn zu einer Zeit t die Anzahl der in der Volumeneinheit eines Gasgemisches befindlichen Molecüle eines bestimmten Gases, dessen Molecüle aus r Atomen bestehen, N ist, die Anzahl dN dieser Molecüle, deren Zustand zwischen solchen Grenzen eingeschlossen ist, dass die Coordinaten des ersten Atoms zwischen:

$$\xi_1 \text{ und } \xi_1 + d\xi_1, \quad \eta_1 \text{ und } \eta_1 + d\eta_1, \quad \zeta_1 \text{ und } \zeta_1 + d\zeta_1,$$

die Coordinaten des zweiten Atomes zwischen:

$$\xi_2 \text{ und } \xi_2 + d\xi_2, \quad \eta_2 \text{ und } \eta_2 + d\eta_2, \quad \zeta_2 \text{ und } \zeta_2 + d\zeta_2,$$

---

1) Arendt, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. Aufl., S. 537.

2) Separatabdruck aus dem 63. Bande der Sitzungsber. der Wiener Akad., S. 18 etc., Gl. 24).

die des *r*ten Atoms zwischen:

$$\xi_r \text{ und } \xi_r + d\xi_r, \quad \eta_r \text{ und } \eta_r + d\eta_r, \quad \zeta_r \text{ und } \zeta_r + d\zeta_r,$$

und dass allgemein die Geschwindigkeitscomponenten des *i*ten dieser *r* Atome zwischen den Grenzen:

$$u_i \text{ und } u_i + du_i, \quad v_i \text{ und } v_i + dv_i, \quad w_i \text{ und } w_i + dw_i$$

liegen, durch folgende Formel[1]) dargestellt wird:

$$dN = A \,.\, e^{-h \cdot \varphi} \,.\, d\xi_1 \ldots d\zeta_{r-1} \,.\, du_1 \,.\, dv_1 \ldots dw_r \quad . \; . \quad 2)$$

die Zustandsvertheilung unter den Molecülen weder durch die Bewegung der Atome in den Molecülen, noch durch die Zusammenstösse mit anderen Molecülen geändert wird, wenn auch die Zustandsvertheilung unter den übrigen Molecülen anderer in derselben Volumeneinheit beigemengter Gasarten durch eine der Gl. 2) analoge Formel bestimmt wird.

Hierin ist φ die Summe aus der Kraftfunction der auf die Atome wirksamen Kräfte und der gesammten lebendigen Kraft des Molecüls, h ist eine für alle Gasarten der im Wärmegleichgewicht stehenden Gase gemeinschaftliche Constante, welche die Temperatur des Gemisches bestimmt[2]). A aber ist eine für die verschiedenen Gasarten verschiedene Constante.

Aus dieser Formel lassen sich nun einige wichtige Consequenzen ziehen. Bezeichnet X die Kräftefunction der Kräfte, welche zwischen den Atomen des Molecüls thätig sind, so lange das betrachtete Molecül nicht gerade im Zusammenstosse mit einem anderen Molecüle begriffen ist, und sind die Massen der Atome $m_1, m_2 \ldots m_r$ und ihre Geschwindigkeiten $c_1, c_2 \ldots c_r$, so ist:

$$\varphi = X + \frac{m_1 \,.\, c_1^2}{2} + \frac{m_2 \,.\, c_2^2}{2} + \ldots + \frac{m_r \,.\, c_r^2}{2} \quad . \; . \; . \quad 3)$$

und daher nach der vorigen Gleichung 2):

$$dN = A \,.\, e^{-h \cdot \left(X + \frac{m_1 \,.\, c_1^2}{2} + \frac{m_2 \,.\, c_2^2}{2} + \ldots \frac{m_r \,.\, c_r^2}{2}\right)} \,.\, d\xi_1 \,.\, d\eta_1 \ldots dw_r \,. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 4)$$

Dieser Ausdruck zeigt zunächst die wichtige Thatsache, dass die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustände eines Molecüls gar nicht von der Natur der übrigen Molecüle abhängig ist, mit welchen dasselbe zusammenstösst, sondern bloss von der die Temperatur bestimmenden Constanten h, und diese muss, wie wir schon oben erwähnten, für alle in Wechselwirkung stehenden Molecüle im Falle des Wärmegleichgewichtes denselben Werth haben.

---

[1]) Die Coordinaten des *r*ten Atoms kommen nicht in Frage, weil die Lage des letzten Atoms durch die der übrigen und des Schwerpunktes bestimmt ist.

[2]) Es ist:

$$\frac{3}{2h} = T.$$

Für die mittlere lebendige Kraft eines der r Atome z. B. des $i$ten findet man[1]):

$$\frac{m_i \cdot \overline{c_i^2}}{2} = \frac{1}{N} \cdot \int \frac{m_i \cdot c_i^2}{2} \cdot dN = \frac{3}{2h} \cdot \quad \ldots \ldots \quad 5)$$

d. h. die mittlere lebendige Kraft ist also für alle Atome der in Wechselwirkung stehenden Molecüle gleich. Da die mittlere lebendige Kraft jedes Atomes gleich ist, so kann dieselbe auch (wie wir das an vielen Stellen angenommen haben) als Maass der Temperatur benutzt werden.

Die in der Boltzmann'schen Gleichung vorkommende Exponentialgrösse ist, wie man sieht, unabhängig von der Richtung der Geschwindigkeiten; daraus folgt, dass, wenn die Stellung der Atome und die Grösse der Geschwindigkeiten für irgend einen Zeitpunkt gegeben sind, für jedes Atom jede Geschwindigkeitsrichtung im Raume gleich wahrscheinlich ist.

Bezeichnet man nun die Componenten der Geschwindigkeit des Schwerpunktes eines Molecüles nach den drei Coordinatenaxen mit u, v, w ohne Index, so ist:

$$u = \frac{m_1 \cdot u_1 + m_2 \cdot u_2 + \ldots + m_r \cdot u_r}{m_1 + m_2 + \ldots + m_r};$$

ähnliche Gleichungen lassen sich für v und w aufstellen. Die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung eines Molecüles ist nun aber die Gesammtmasse $m_1 + m_2 + \ldots + m_r$ des Molecüles, multiplicirt mit dem halben Quadrate der Geschwindigkeit des Schwerpunktes des Molecüles. Die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung eines Molecüles ist also:

$$(m_1 + m_2 + \ldots + m_r) \cdot \frac{u^2 + v^2 + w^2}{2}$$

$$= \frac{(m_1 u_1 + m_2 u_2 + \ldots)^2 + (m_1 \cdot v_1 + m_2 \cdot v_2 + \ldots)^2 + (m_1 w_1 + m_2 w_2 + \ldots)^2}{2 \cdot (m_1 + m_2 + \ldots)}.$$

Berechnen wir den Mittelwerth dieser Grösse, so erhalten wir lauter Glieder von der Form:

$$\frac{1}{N} \int u_p \cdot u_q \cdot dN$$

und ähnliche für v und w. Wegen der gleichen Wahrscheinlichkeit jeder Bewegungsrichtung eines Atoms sind diese Integrale gleich 0, wenn p und q verschieden sind, und sie besitzen den Werth $\frac{u_i^2}{3}$, wenn $p = q = i$ ist. Infolge dieses Umstandes ist die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung eines Molecüles:

---

[1]) Da die zu integrirende, mit dN multiplicirte Grösse nur die Geschwindigkeit c_i enthält, so fällt X ganz aus der Rechnung. Die Integration muss über alle in dN auftretenden Variabeln erstreckt werden und ist nach den Grössen u, v, w von $+\infty$ bis $-\infty$ auszudehnen. Man sehe Boltzmann, Separatabdruck aus Wiener Ber., Bd. 63, S. 20.

$$\frac{1}{N} \cdot \int (m_1 + m_2 + \ldots + m_r) \cdot \frac{u^2 + v^2 + w^2}{2} \cdot dN = \frac{m_1}{2} \cdot \overline{c_1^2}$$
$$= \frac{m_2}{2} \cdot \overline{c_2^2} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 6)$$

Die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des Molecüles ist also gleich der mittleren lebendigen Kraft jedes Atoms[1]. Eine Consequenz dieses Satzes findet in der Erfahrung ihre Bestätigung.

Das Product aus der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung und der Anzahl Molecüle in der Volumeneinheit bestimmt den Druck[2]), da die mittlere lebendige Kraft eines Atoms aber als Maass der Temperatur dient, so müssen bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur in der Volumeneinheit für alle Gase gleichviel Molecüle enthalten sein.

Damit aber ist die Avogadro'sche Hypothese in voller Allgemeinheit auch für Gase wissenschaftlich begründet, deren Molecüle ratomig sind, und das ist wichtig, da die früher von uns (S. 24) gegebene Ableitung stillschweigend auf der Voraussetzung beruhte, dass die Gasmolecüle sich wie materielle Punkte verhielten, also selbstredend einatomig wären, und sich ziemlich regelmässig bewegten.

Eine andere Consequenz der Formel 5) wird durch die Versuche nicht bestätigt. Bezeichnet nämlich U die totale Energie des Gases und $\mathfrak{T}_f$ die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung seiner Molecüle, so ist nach Satz 6), wenn r Atome im Molecüle voshanden sind:

$$U = r \, . \, \mathfrak{T}_f \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 7)$$

Nun hat aber bekanntlich Clausius (man sehe Bd. 2, S. 36) nachgewiesen, dass für ein Gas, bei dem man von innerer Arbeit absehen kann:

$$\frac{U}{\mathfrak{T}_f} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\varkappa - 1} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 8)$$

ist, worin $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ das Verhältniss der specifischen Wärmen bedeutet.

Hieraus folgt, dass z. B. für vollkommene Gase, deren Molecüle zweiatomig sind, $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ folgenden Werth haben müsste:

$$\varkappa = 1 + \frac{2}{3r} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 9)$$

Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor etc. sind, wie wir gesehen haben, zweiatomig, demnach ergäbe sich auf theoretischem Wege:

$$\varkappa = 1{,}333,$$

während durch Versuche für Luft, die doch ebenfalls ein Gemisch zweiatomiger Molecüle ist, von Röntgen:

---

1) O. E. Meyer hält diese Interpretation des Resultates und somit auch die hierauf basirenden Schlüsse nicht für richtig. Man sehe: Kinetische Theorie der Gase, S. 85.

2) Man sehe z. B. Bd. 2, S. 37.

$$\varkappa = 1{,}405$$

gefunden worden ist.

Die Annahme, dass $r > 2$ sei, würde auf noch kleinere Werthe von $\varkappa$ führen.

5. Die specifische Wärme des Quecksilbergases.

Eine andere, man muss geradezu sagen überraschende Uebereinstimmung der Formel 9) mit der Erfahrung ist jedoch neuerdings von Kundt und Warburg[1]) geliefert worden. Diese beiden Physiker bestimmten nämlich den Quotienten der specifischen Wärmen $\varkappa$ für Quecksilbergas, d. h. für eines von denjenigen Gasen, deren Molecüle man aus chemischen und physikalischen Gründen als einatomig anzusehen berechtigt ist, und sie fanden in vollkommener Uebereinstimmung mit der Formel 9) für $r = 1$:

$$\varkappa = 1{,}67.$$

Damit ist nachgewiesen, was von grosser Bedeutung ist, dass in chemischer und mechanischer Beziehung sich das Molecül des Quecksilbergases wie ein materieller Punkt verhält.

Dass dies in anderer, z. B. in optischer Beziehung nicht der Fall ist, können wir aus dem reichen Linienspectrum des Lichtes erkennen, welches glühendes Quecksilbergas aussendet.

Wir wollen kurz beschreiben, auf welche Weise Kundt und Warburg verfahren sind.

Die gesuchte Grösse wurde aus dem Verhältniss der Wellenlängen eines und desselben Tones in Luft und in Quecksilbergas von bekannten Temperaturen nach dem schon früher von uns andeutungsweise beschriebenen Verfahren von Kundt[2]) ermittelt.

Bezeichnet l' den Abstand zweier zu einem bestimmten Tone gehöriger benachbarter Staubfiguren in Luft, deren absolute Temperatur T' und deren Dichte unter Normalverhältnissen ϱ' ist, und nennen wir l'' den entsprechenden Abstand zweier benachbarter Staubfiguren für denselben Ton in Quecksilbergas, dessen Temperatur T'' und Normaldichte ϱ'' ist; dann gilt, wenn $\varkappa'$ resp. $\varkappa''$ die Quotienten der specifischen Wärmen in beiden Gasen sind, die Gleichung:

$$\frac{l''}{l'} = \sqrt{\frac{\varkappa''}{\varkappa'} \cdot \frac{T''}{T'} \cdot \frac{\varrho'}{\varrho''}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 10)$$

Denn bekanntlich ist der Abstand l zweier Kundt'scher Staubfiguren gleich der halben Wellenlänge und somit:

---

[1]) Ueber die specifische Wärme des Quecksilbergases. Pogg. Ann. Bd. 154, S. 353 bis 369.

[2]) Man sehe darüber: Kundt, Pogg. Ann. Bd. 127, S. 497, Bd. 135, S. 337.

$$2nl = \Omega$$

gleich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles.

Um l'' resp. l' für das nämliche n bestimmen zu können, wurde in ein Glasrohr A eine abgewogene Menge Quecksilber gebracht und das Rohr möglichst luftleer gepumpt. Ausserdem enthielt dieses Glasrohr etwas Kieselsäure, die zur Erzeugung der Staubfiguren diente. An dieses Glasrohr A war ein Glasstab B angeschmolzen, so dass die Axen von A und B in die gegenseitige Verlängerung fielen. A wurde nun in einem einfachen Kasten von Eisenblech, der ausserdem noch ein Luftthermometer enthielt, auf Temperaturen erhitzt, deren Betrag durch das Luftthermometer ermittelt werden konnte. Das aus dem Kasten herausstehende Ende des Stabes B ragte in ein mit Luft gefülltes, am anderen Ende geschlossenes Rohr C, das zur Messung der Entfernung zweier benachbarter Staubfiguren in Luft etwas Lykopodium enthielt und auf der constanten Temperatur des Beobachtungsraumes erhalten wurde.

Der Stab B wurde auf seinen dritten Longidutinalton angerieben. Hierdurch entstanden im Rohre A die Staubfiguren im Quecksilbergase und in C die Staubfiguren für den Ton des Stabes B in der Luft. Der Abstand derselben sowie die Temperatur in A und C wurde sorgfältig gemessen [1]).

Es ergab sich z. B. bei einem Versuche:

$$T' = 22{,}9^0 + 274^0, \quad T'' = 316{,}3^0 + 274^0, \quad l' = 35{,}23 \text{ mm},$$
$$l'' = 21{,}16 \text{mm},$$

und hieraus, wenn man $\varkappa'$ nach Röntgen $= 1{,}405$ für Luft und $\frac{\varrho''}{\varrho'} = 6{,}978$ nach Dumas setzt:

$$\varkappa'' = 1{,}67.$$

Da der Hohlraum des Rohres A bei einer Temperatur von 281° C. durch das eingebrachte Quecksilber gerade mit Dampf gesättigt wurde, so kann man wohl auch annehmen, dass bei der Temperatur der Messung das Quecksilbergas sich nahezu wie ein vollkommenes Gas verhalten haben wird.

Aus 16 sehr vorzüglich übereinstimmenden Versuchen, welche bei sehr verschiedenen Temperaturen und Sättigungsgraden angestellt wurden, ergab sich in überraschender Uebereinstimmung mit der Theorie:

$$\varkappa'' = 1{,}667.$$

Hieraus folgt die specifische Wärme des Quecksilbers bei constantem Volumen:

---

1) Genaueres über die Construction des Apparates sehe man in Kundt und Warburg, Ueber die specifische Wärme des Quecksilbergases. Pogg. Ann. Bd. 157, S. 3[illegible] bis 369.

$$c_v = 0{,}1027,$$

und das ist der kleinste derartige Werth, der uns bis jetzt bekannt ist[1]).

Es kann zur Zeit nicht angegeben werden, warum für die zwei- und mehratomigen Molecüle die Theorie nicht Resultate ergiebt, die mit den Versuchen übereinstimmen.

6. Die physikalische Begründung des Dulong-Petit'schen Gesetzes.

Da wir gerade über die Molecularbewegungen, auf denen die Wärmeerscheinungen der festen Körper beruhen, ungemein wenig wissen, so muss es in hohem Grade überraschen, dass sich für die specifischen Wärmen der Elemente in diesem Aggregatzustande so überraschende Gesetzmässigkeiten ergeben, die, wenn sie auch nicht streng erfüllt sind, doch schon aus dem Grade der Annäherung, mit dem sie bestehen, eine tiefere physikalische Ursache vermuthen lassen.

Diese Ursache ist auch neuerdings von Boltzmann gefunden worden.

In einer interessanten Abhandlung[2]), betitelt: „Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft", betrachtet er nämlich einen beliebigen Körper, der aus r Atomen besteht, und bezeichnet die Coordinaten des $i$ten dieser Atome mit x_i, y_i, z_i und die Geschwindigkeitscomponenten dieses Atoms nach den drei rechtwinkligen Coordinatenaxen mit u_i, v_i, w_i, die Geschwindigkeit des Atoms selbst aber mit c_i. Die Kräftefunction der auf die Atome wirksamen Kräfte bezeichnet er mit χ. Er zeigt nun, dass die bei einer Zustandsänderung zugeführte Wärmemenge δQ:

$$\delta Q = \delta \overline{\sum \frac{m c^2}{2}} + \delta \overline{\chi} - \overline{\delta \chi} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 11)$$

und dass $\frac{\delta Q}{T}$ ein vollständiges Differential ist.

Die für δQ gegebene Formel 11) zeigt, dass die zugeführte Wärme zu drei verschiedenen Zwecken verwendet wird. Der erste Theil $\delta \overline{\sum \frac{m c^2}{2}}$ dient zur Erhöhung der lebendigen Kraft der Atome, d. h. zur Temperaturerhöhung, der zweite Theil $+ \delta \overline{\chi}$, wird auf innere Arbeitsleistung verwendet, und $- \overline{\delta \chi}$ ist die für äussere Arbeitsleistung

[1]) A. Neumann hatte schon im Jahre 1867 die Vermuthung ausgesprochen, dass c_v für Quecksilber den kleinsten möglichen Werth besitzen möge. Man sehe: Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 142, S. 282.

[2]) Separatabdruck aus den Sitzungsberichten der Wiener Akad. Bd. 63, Abth. II, S. 16 etc.

verbrauchte Wärmemenge. Der Quotient der zur Temperaturerhöhung der Gewichtseinheit verwendeten Wärmemenge und der hervorgebrachten Temperaturerhöhung ist die Grösse, welche wir Bd. 2, S. 10 mit dem Namen wahre specifische Wärme eines Körpers belegt haben. Nun ist aber, wie wir schon früher zeigten (S. 265, Gl. 5 u. Gl. 7):

$$\overline{\sum \frac{mc^2}{2}} = r \cdot \frac{3}{2h},$$

d. h. die Grösse $\overline{\sum \frac{mc^2}{2}}$ ist das $r$fache der Grösse $\frac{r}{2h}$, das $r$fache der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms. Da nun die Temperatur der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms proportional ist, so ist die wahre specifische Wärme gleich einer Constanten multiplicirt mit der Anzahl Atome in der Gewichtseinheit. Die wahre specifische Wärme eines Körpers ist also constant und verkehrt proportional dem Atomgewichte (d. h. dem durch die Anzahl der Atome im Molecüle dividirten Moleculargewichte).

Für feste Körper ist es, wie wir aus den experimentellen Grundlagen der Elasticitätslehre schliessen, wahrscheinlich, dass die Kraft, welche auf irgend ein Atom wirkt, angenähert proportional der Entfernung des Atoms von seiner Ruhelage ist. Demnach muss die Kräftefunction, deren Differentiale nach den Coordinaten die Kraftcomponenten nach dieser Richtung geben, angenähert die Form haben:

$$\chi = \Sigma\,(Ax^2 + By^2 + Cz^2 + Dxy + Exz + Fyz + Gx + Hy + Iz \ldots) \quad \ldots \quad 12)$$

Berechnet man unter dieser Annahme den Mittelwerth $\overline{\chi}$ von χ, wozu Boltzmann am angegebenen Orte die Anleitung giebt, so findet man für diese Annahme:

$$\overline{\chi} = \overline{\sum \frac{mc^2}{2}} \quad \ldots \quad 13)$$

Für feste Körper kann man also in erster roher Annäherung:

$$\delta\overline{\chi} = \delta\,\overline{\sum \frac{mc^2}{2}} \quad \ldots \quad 14)$$

setzen, da man $-\overline{\delta\chi}$, die auf äussere Arbeit verwendete Wärmemenge bei festen Körpern ohne wesentlichen Fehler vernachlässigen kann. Diese Formel in Verbindung mit Gl. 11, S. 269 aber sagt aus: Bei festen Körpern ist sehr nahe die auf innere Arbeitsleistung verwendete Wärme ebenso gross, als die für Temperaturerhöhung verbrauchte. Die gesammte zugeführte Wärme ist aber sehr nahe doppelt so gross, als die auf Temperaturerhöhung verwendete. Die von uns experimentell be-

stimmte specifische Wärme fester Körper ist daher sehr nahe doppelt so gross, als die wahre Wärmecapacität desselben; da nun die letztere dem Atomgewicht verkehrt proportional ist, so muss es auch die letztere sein, und das ist das Dulong-Petit'sche resp. F. Neumann'sche Gesetz.

Dieser Boltzmann'sche Satz findet in einigen Fällen eine überraschende Bestätigung, wenn man auf später anzudeutende Weise aus den specifischen Wärmen von Verbindungen die specifischen Wärmen derjenigen Elemente im starren Zustande berechnet, deren Wärmecapacitäten im gasförmigen Zustande experimentell gefunden worden sind. Wir bemerkten schon früher (S. 10), dass die specifische Wärme bei constantem Volumen für vollkommene Gase die wahre specifische Wärme sein müsse. Es fand sich nun für:

	Specifische Wärme	
	starr	gasförmig
Stickstoff	0,36	0,173
Chlor	0,18	0,093
Brom	0,084	0,042
Quecksilber	0,032	0,015

Die specifische Wärme einer Substanz im starren Zustande steht zur wahren Wärmecapacität fast genau im Verhältnisse von 2 : 1 [1]).

Allerdings wollen wir nicht verschweigen, dass Sauerstoff und Wasserstoff zur Zeit noch als Ausnahmen erscheinen. Es ist:

	specifische Wärme		
	starr	gasförmig	Verhältniss
Wasserstoff . . .	2,3	2,41	1 : 1
Sauerstoff . . .	0,25	0,156	1,3 : 2

Da wir in der That die Producte aus specifischer Wärme und Atomgewicht, d. h. die Atomwärme der Elemente so nahe constant finden (man sehe die Tabelle auf S. 260), so können wir hieraus rückwärts schliessen, dass auch unsere Voraussetzung ziemlich richtig gewesen ist, d. h. dass die auf die Atome fester Körper wirksamen Kräfte in roher Annäherung proportional den Entfernungen der Atome von ihrer Mittellage sind.

Man könnte rückwärts hieraus schliessen, dass bei denjenigen Sub-

[1]) Damit dürfte auch die Vermuthung L. Meyer's in: Die modernen Theorien der Chemie, 3. Aufl. (1876), S. 110, ihre Erledigung finden, welche in Bezug auf obige Zahlen lautet: „Ist auch der Grund dieser Regelmässigkeit zur Zeit noch nicht ersichtlich, so dürfte sie doch schwerlich einem Spiele des Zufalles entsprungen sein.

stanzen: Kohlenstoff, Bor, Silicium, welche erst in höherer Temperatur dem Dulong-Petit'schen Gesetze sich angenähert unterordnen, das Kraftgesetz, welches die Molecüle in ihre Gleichgewichtslage zurückführt, ein anderes sei, dass diese Substanzen somit bei gewöhnlichen Temperaturen auch den sonst gültigen Elasticitätsgesetzen nicht folgen. Versuche liegen hierüber, soviel mir bekannt, zur Zeit noch nicht vor, jedoch dürfte es, wenn auch ziemlich schwierig, doch nicht unmöglich sein, experimentelle Untersuchungen hierüber anzustellen.

7. Die Wärmecapacität der Verbindungen.

Die Wärmecapacitäten der Atome scheinen sich nicht wesentlich zu ändern, wenn dieselben in Verbindungen eintreten, so dass man den folgenden Satz jetzt als nahezu erfahrungsmässig begründet ansehen kann: Dem Moleculargewichte jeder Verbindung entspricht im festen Aggregatzustande eine specifische Wärme, welche angenähert gleich der Summe der specifischen Wärmen der im Molecüle enthaltenen Atome ist[1]).

Die specifische Wärme des Jodbleies ist nach Regnault $= 0{,}0427$, und die des Brombleies $= 0{,}0533$. Multiplicirt man diese Zahlen mit den Moleculargewichten $PbJ_2 = 459{,}4$ und $PbBr_2 = 365{,}9$, so erhält man die Molecularwärmen (analog den Atomwärmen) 19,6 und 19,5. Die Summen der Atomwärmen der in diesen Verbindungen enthaltenen Atome ergeben sich aber nach der Tabelle S. 260 zu:

$$\text{für } PbJ_2 = 6{,}5 + 2 \times 6{,}8 = 20{,}1$$
$$\text{,, } PbBr_2 = 6{,}5 + 2 \times 6{,}7 = 19{,}9$$

Man erkennt leicht, auf welche Weise man durch derartige Betrachtungen im Stande ist, die specifische Wärme im starren Zustande solcher Elemente zu berechnen, welche uns isolirt nur im gasförmigen Zustande bekannt sind.

Die specifische Wärme des Chlorbleies, $PbCl_2$, wurde von Regnault z. B. gleich 0,0664 gefunden. Das Atomgewicht des Chlorbleies aber ist 277,1. Man findet hiernach die Molecularwärme des $PbCl_2 = 277{,}1 \times 0{,}0664 = 18{,}4$. Wenn man hiervon die Atomwärme des Bleies 6,5 subtrahirt, so bleibt $11{,}59 = 2 \times 5{,}95$ für 70,5 Gewichtstheile Chlor im starren Zustande. Daraus folgt, wenn man 5,95 durch 35,37, das Atomgewicht des Chlors, dividirt, dass die specifische Wärme des Chlors im starren Zustande $= 0{,}17$ ist.

---

1) Wir entnehmen diesen Satz und seine Erläuterung dem bereits mehrfach citirten trefflichen Werke L. Meyer's: Die modernen Theorien der Chemie. 3. Aufl., S. 104. Dort ist gleichzeitig darauf aufmerksam gemacht, dass Kopp in den Ann. der Chem. und Pharm. 3. Supplementbd. S. 1 ff. auseinandergesetzt hat, welchen Antheil die Forscher: Regnault, de la Rive und Marcet, H. Schröder, Woestyn, Garnier, Bancalari und Cannizzaro an der Aufstellung und Begründung dieses Satzes haben.

Für eine Anzahl von starren Substanzen ist auf diese Weise die specifische Wärme zuerst auf Rechnungswege gefunden worden und erst später wurden diese Zahlen durch experimentelle Untersuchungen bestätigt.

Schon ziemlich früh (1864) hatte Clausius auf die Gültigkeit des oben angeführten Satzes für die wahren specifischen Wärmen hingewiesen; da wir nun jetzt durch Boltzmann wissen, dass die specifische Wärme einer Substanz im starren Zustande zur wahren specifischen Wärme in einem so einfachen Verhältnisse steht, dass die erstere angenähert das Doppelte der letzteren ist, so findet nunmehr auch dieser Satz seine einfache rationelle Begründung. Gleichzeitig ist aus dem vorstehenden Paragraphen zur Genüge ersichtlich, dass es sich hier eben nur um ziemlich rohe Annäherung und durchaus nicht um absolute Gleichheiten handeln kann. Insofern dieser Clausius'sche Satz zum Verständniss des am Eingang dieses Paragraphen mitgetheilten Erfahrungsgesetzes dienen kann, wollen wir denselben in der gewählten Modification an dieser Stelle kurz reproduciren [1]).

Derselbe lautet in der im einleitenden Abschnitte dieses Bandes (Bd. 2, I, A, 4, S. 8, Gl. 8 und 9) mitgetheilten Form: die innere kinetische Energie, d.h. der Wärmeinhalt eines Körpers, ist lediglich eine Function der Temperatur und unabhängig von der Anordnung der Molecüle.

Nach dem inzwischen mitgetheilten Boltzmann'schen Satze (S. 266, Gl. 6) könnten wir in dem Schlusse dieses Satzes hinzufügen: und unabhängig von der Anordnung der Atome in den Molecülen.

Wir glauben, dass damit auch die neueren Erfahrungssätze über die specifischen Wärmen chemischer Verbindungen ausreichend theoretisch begründet erscheinen.

Dass sich Clausius über die Tragweite seines Satzes vollkommen klar gewesen ist, erhellt aus den Schlussfolgerungen, welche er aus denselben zieht.

Er sagt in §. 9 der citirten Abhandlung [2]): „Ich glaube sogar, die Anwendung jenes Gesetzes, wenn es richtig ist, noch weiter ausdehnen zu müssen, nämlich auf chemische Verbindungen und Zersetzungen“ und weiterhin [3]): „Daraus folgt, dass die wahre Wärmecapacität jeder Verbindung sich auf einfache Weise aus den wahren Wärmecapacitäten der einfachen Stoffe berechnen lassen muss. Berücksichtigt man dazu die bekannte Beziehung zwischen den specifischen Wärmen der einfachen Stoffe und ihren Atomgewichten, welche, wie ich glaube, für die wahren Wärmecapacitäten nicht bloss angenähert, sondern genau richtig ist, so sieht man, welche durchgreifende Vereinfachungen das aufgestellte Gesetz, wenn es richtig ist, in die Wärmelehre bringen kann.“

---

[1]) Man sehe Clausius (1862) in dem Aufsatze: Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit. Abhandlungen. Bd. I, S. 264 u. s. f.

[2]) A. a. O., S. 269.

[3]) A. a. O., S. 270.

B. Aequivalenz zwischen Wärme und chemischer Arbeit.

1. Mechanische Bedeutung der bei chemischen Vorgängen entwickelten Wärme.

Wir bemerken fast ausnahmslos, dass bei chemischen Vorgängen Wärmeprocesse mit nebenher gehen, und in neuerer Zeit hat eine Anzahl hervorragender Chemiker sich vorzugsweise mit dem Studium der hier in Frage kommenden Wärmemengen beschäftigt. Diese Wärmeerscheinungen haben ihren Grund darin [1]), dass die Molecüle sich chemisch verbindender Substanzen auf einander losstürzen und, indem sie einer zwischen den Molecülen bestehenden Anziehungskraft Folge leisten, kinetische Energie gewinnen. Umgekehrt wird für die Trennung von Atomen oder Molecülen eine gewisse Arbeits- oder Wärmemenge aufgewendet werden müssen, deren Betrag durch die bei der Vereinigung gewonnene lebendige Kraft bedingt wird.

Die bei einer chemischen Reaction auftretenden Wärmemengen können daher als ein Maass der Arbeit angesehen werden, welche von der chemischen Affinität, d. h. von den zwischen den Atomen und Molecülen thätigen Kräften geleistet worden ist, sofern während des Vorganges keine äussere Arbeit an andere Körper abgegeben wurde.

Lediglich als eine naturgemässe Consequenz dieser Anschauungen ergiebt sich, da die zwischen den Atomen oder Molecülen wirksamen Kräfte lediglich innere Kräfte sind, der Satz: *Wenn ein System einfacher oder zusammengesetzter Substanzen in bestimmten Zuständen (bedingt durch Druck, Volumen, Disgregation, Temperatur) gegeben ist, und dieses System erfährt physikalische oder chemische Aenderungen, welche das System in einen neuen Zustand überführen, ohne dass gleichzeitig äussere mechanische Wirkungen hervorgebracht werden, so hängt die bei dieser Aenderung entwickelte Wärmemenge lediglich von dem Anfangs- und Endzustande des Systems, nicht aber von den Zwischenzuständen ab, welche durchlaufen wurden.*

Dies ist derselbe Satz [2]), welcher schon früher von uns, zumal bei der Behandlung der Lösungserscheinungen, vielfach angewendet worden ist.

Aus diesem Fundamentalsatze fliessen eine Reihe von anderen Sätzen; die für die Behandlung der folgenden Aufgaben wichtigsten derselben wollen wir kurz anführen.

---

[1]) A. Naumann, Thermochemie 1869, S. 54 (Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn).
[2]) Bd. 1, VI, B, 1, S. 751.

Die bei der Zersetzung eines Körpers absorbirte Wärmemenge ist gleich der bei der Bildung derselben entwickelten Wärmemenge, sofern Anfangs- und Endzustand dieselben sind.

Vollzieht sich ein chemischer Vorgang mit Wärmeentwickelung, und bedingt dieser Vorgang das Stattfinden eines anderen, so ist der zweite nur möglich, wenn er zu seiner Vollbringung eine geringere Wärmemenge in Anspruch nimmt, als die Wärmemenge ist, welche bei dem ersten Vorgange entwickelt wird.

Aus diesem Satze ist es z. B. ohne Weiteres verständlich, warum es nicht möglich ist, mit einem einzigen Daniell'schen Elemente eine Wasserzersetzung einzuleiten (man sehe Bd. 1, Anmerk. 25 zu den Vorlesungen, S. 121).

Berthelot[1]) hat diesem Satze eine etwas allgemeinere Form gegeben, welche folgendermaassen lautet:

Die bei einer Anzahl zugleich stattfindender physikalischer und chemischer Umwandlungen auftretende (positive oder negative) Wärmeentwickelung ist die algebraische Summe der einzelnen bei jeder Umwandlung für sich stattfindenden Wärmeentwickelungen.

Selbstverständlich müssen hierbei die verglichenen Umwandlungen aller Körper immer unter den entsprechenden Anfangs- und Endzuständen vorgenommen werden.

Ferner ergiebt sich ohne Weiteres, dass wenn man zwei Reihen von Zustandsänderungen von zwei verschiedenen Anfangszuständen aus anfängt, die zu demselben Endresultate führen, der Unterschied zwischen den in beiden Fällen stattfindenden Wärmeentwickelungen gleich dem Betrage der Wärmeentwickelung ist, welche bei der Ueberführung des einen Anfangszustandes in den anderen auftritt. Stimmen hingegen die Anfangszustände überein und sind die Endzustände verschieden, so ist der Unterschied der bei beiden Processen entwickelten Wärmemenge gleich der Wärmemenge, die auftritt, wenn man von dem einen Endzustand zu dem anderen übergeht.

Wenn[2]) ein Körper A (z. B. O) bei der Vereinigung mit einem anderen Körper B (z. B. einem Metall) Wärme entwickelt, und wenn hierauf der Körper AB (das Metalloxyd) den Körper A an eine dritte Substanz C (ein anderes Metall) abgiebt unter Bildung einer neuen Verbindung (Oxydes des anderen Metalles), so ist die bei dem letzten Vorgange entwickelte Wärmemenge um den Betrag der bei der Herstellung der Verbindung AB entwickelten Wärmemenge geringer, als die bei der directen Verbindung von A mit C freigewordene Wärmemenge.

---

[1]) Berthelot, Ann. d. chim. et d. phys., Serie 4, Bd. 6, S. 294.
[2]) A. Naumann, Thermochemie, S. 55.

Diese Sätze sind so an sich einleuchtend, dass wir davon absehen wollen, dieselben durch Beispiele zu erläutern.

Bei allen Anwendungen dieser Sätze ist übrigens wohl zu beachten, dass erstens die Aggregatzustände und ferner sogar die Atomlagerung in den Molecülen der sich verbindenden Substanzen und der Verbindungen sehr wesentliche Unterschiede bedingen kann, und dass man daher empirisch gefundene Zahlwerthe sehr sorgfältig in dieser Richtung zu prüfen hat, ehe man sie für Berechnung anderer scheinbar analoger Vorgänge benutzen kann.

Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass die Chemiker zwei Arten von Verbindungen unterscheiden [1]), nämlich Atomverbindungen und Molecülverbindungen (besser vielleicht Verknüpfungen). Die Atomverbindungen umfassen die eigentlichen chemischen Verbindungen, d. h. diejenigen zusammengesetzten Substanzen, deren Molecüle aus den elementaren Atomen vermöge der zwischen ihnen bestehenden chemischen Anziehung nach festen durch die Werthigkeit der Atome bedingten Verhältnissen entstanden sind. Hierbei ist nicht ausgeschlossen, dass an Stelle von Atomen auch Molecüle eintreten, welche noch mehrere freie Verwandtschaftseinheiten besitzen.

Die Molecülverbindungen sind solche, welche durch die zwischen den Molecülen vorhandenen Anziehungskräfte zusammengehalten werden. Es können Molecülverbindungen nach festen Verhältnissen stattfinden, indem eine gewisse Zahl von Molecülen sich zu einem zusammengesetzten Molecüle vereinigen, z. B. die Molecüle eines Salzes mit mehreren Molecülen Krystallwasser. Es können aber als Molecülverbindung nach veränderlichen Verhältnissen solche Substanzen bezeichnet werden, bei denen sich unter Mitwirkung der Molecularanziehung verschiedene Molecüle gleichmässig unter einander vertheilen, wie dies z. B. bei vielen Legirungen, Lösungen und Flüssigkeitsgemischen der Fall ist. Von vielen werden allerdings Substanzen der letztgenannten Art von den vorigen vollständig geschieden, und die obengenannten Molecülverbindungen nach festem Verhältnisse den Atomverbindungen im weiteren Sinne mit zugerechnet, und somit die Vereinigung von Atomen oder Molecülen nach festen Verhältnissen als Unterscheidungsgrund festgehalten.

Diesen Principien ist in neuerer Zeit [2]) ein weiteres zugefügt worden, welches von seinem Entdecker, Berthelot, das Princip der Maximalarbeit genannt wird, streng genommen jedoch nichts Anderes ist, als eine Consequenz des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Dasselbe lautet:

---

[1]) A. Naumann a. a. O., S. 53.

[2]) Berthelot, Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chimie organique, S. 399 etc. (1864, Gauthier-Villars); auch sehe man desselben Verfassers Abhandlungen: Nouvelles recherches de thermochimie. Ann. d. Chim. et d. Phys. 4. Serie, Bd. 18, S. 103, und: Principes généraux de la thermochimie. Ann. d. Chim. et d. Phys. 5. Serie, Bd. 4, S. 52 etc.

Jede chemische Zustandsänderung, welche ohne Mitwirkung äusserer Energie vor sich geht, führt zur Bildung derjenigen Substanzen, bei deren Herstellung die grösste Wärmequantität entwickelt wird.

Man kann diesen Satz ebenfalls als einen an sich richtigen anerkennen, da ein System, welches so viel Wärme entwickelt hat, als möglich war, nicht mehr die nöthige unwandelbare Energie besitzt, um eine weitere Zustandsänderung einzugehen. Jede weitere Zustandsänderung würde eine weitere Arbeitsleistung voraussetzen, diese aber ist nunmehr nicht ohne Mitwirkung einer von aussen zugeführten Menge von Energie möglich. Ein System von Substanzen hingegen, welches fähig ist, durch eine weitere Aenderung der molecularen Lagerungen noch mehr Wärme zu entwickeln, besitzt noch umwandelbare Energie, mit deren Hülfe ohne Mitwirkung äusserer Energie weitere Zustandsänderungen eintreten können.

Man könnte diesen Satz ungefähr mit dem mechanischen Satze vergleichen, dass ein System von schweren Körpern derjenigen Anordnung zustrebt, in welcher der Schwerpunkt des ganzen Systemes möglichst tief zu liegen kommt. Einige Beispiele werden den Inhalt und die Bedeutung dieses Satzes noch vollends klar machen.

Bei der Verbindung von 2 Kg Wasserstoff mit 16 Kg Sauerstoff werden ungefähr 68 000 Calorien entwickelt, dagegen bei der Vereinigung von 2 Kg Wasserstoff mit 32 Kg Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd nur 45 000 Calorien [1]). Bei directer gegenseitiger Einwirkung beider Elemente wird sich daher Wasser bilden, während, in Uebereinstimmung mit der Theorie, Wasserstoffsuperoxyd bekanntlich das Streben zeigt, sich unter Entwickelung von 23 000 Calorien in Wasser und freien Sauerstoff zu zersetzen. Um Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser und Sauerstoff herzustellen, bedarf es der Mitwirkung einer äusseren Energie, welche z. B. durch einen gleichzeitig stattfindenden anderweiten chemischen Process geliefert werden kann.

Wenn aus einem Molecül Zinn und einem Molecül Sauerstoff Zinnoxydul gebildet wird: $Sn + O = SnO$,
so entwickeln sich gleichzeitig 34 500 Wärmeeinheiten. Bei der Bildung von Zinnoxyd dagegen: $Sn + O_2 = SnO_2$,
werden 72 700 Calorien abgegeben. Die Erfahrung lehrt auch, dass bei Einwirkung von Sauerstoff auf metallisches Zinn sich vorzugsweise Zinnoxyd bildet, und dass Zinnoxydul unter Anwesenheit von freiem Sauerstoff von selbst in Zinnoxyd übergeht.

Es stehen mit diesen Grundregeln ferner folgende Thatsachen im innigen Zusammenhange und können zum Theil zur Erläuterung und Bestätigung derselben dienen. Man bemerkt nämlich, dass alle Verbindungen, bei deren unmittelbarer Entstehung aus ihren Elementen Wärme entwickelt wird, sich nicht von selbst zersetzen können, sondern dass die

[1]) Man sehe Bd. 2, II, B, S. 290.

Einwirkung einer äusseren Energie nöthig ist, um die vereinten Elemente wieder von einander zu trennen. Es gehört dazu entweder calorische Energie, die man durch Erhitzen der Verbindung zuführt, oder es geschieht die Zerlegung durch die Energie eines durch die Verbindung geleiteten galvanischen Stromes oder durch eine Reihe elektrischer Funken; am häufigsten aber werden die zur Zersetzung einer Verbindung nöthigen Energiemengen durch gleichzeitig stattfindende anderweite chemische Processe geliefert. Man kann, um zum letzten Falle ein Beispiel anzuführen, die Alkalimetalle aus den Verbindungen derselben mit Kohlensäure gewinnen, wenn man die letzteren mit Kohle erhitzt.

Unter Umständen kann sogar die Energie, welche durch die Disgregation einer Verbindung beim Auflösungsprocess mitgetheilt wird, ausreichend sein, um die Zerlegung herbeizuführen; derartige Vorgänge sind z. B. beim Auflösen von Salzen sehr schwacher Säuren mehrfach beobachtet worden.

Die Zerlegung einer Verbindung kann im Gegentheil von selbst vor sich gehen, wenn bei der Bildung des zusammengesetzten Körpers nicht Wärme abgegeben, sondern aufgenommen wird. Dies ist z. B. der Fall bei den Oxyden des Chlors, bei der Chlorsäure und unterchlorigen Säure, welche sich bei dem geringfügigsten Anlasse unter Explosion zersetzen. Bei Bildung der wässerigen Lösung des Chlorsäurehydrates findet auch eine Wärmeaufnahme statt, welche für ein Molecül des Hydrates ($ClHO_3$) ungefähr 23 940 Cal. beträgt [1]). Das Gleiche gilt vom Chlorstickstoff, Nitroglycerin, salpetrigsaurem Ammoniak und ähnlichen Verbindungen, welche sich schon von selbst bei gewöhnlichen Temperaturen zersetzen.

Besitzen aber solche unter Wärmeaufnahme gebildete Substanzen, welche bei ihrer Zersetzung Wärme entwickeln, auch nicht immer die Eigenschaft sich freiwillig zu zersetzen, so zeigen dieselben doch eine grosse Neigung Verbindungen einzugehen und neue chemische Zustandsänderungen zu erleiden; bald bilden sich polymere Condensationen, bald zerfällt der Körper in einfachere Molecülgruppen, jedenfalls ist immer die Tendenz bemerkbar, Veränderungen einzugehen, welche unter Wärmeentwickelung stattfinden. Beweise hierfür liefert das Studium des chemischen Verhaltens des Acetylens, des Cyans und ähnlicher Substanzen.

Alle derartigen Stoffe, welche unter Wärmeaufnahme gebildet sind, wie Wasserstoffsuperoxyd und Chlorstickstoff, sind auch äusserst empfindlich gegen jene Wirkungen, welche man Contactwirkungen nennt. Diese Contactwirkungen werden von Substanzen hervorgebracht, welche nicht eine neue besondere Energie in dem Verlaufe eines Processes zur Wirkung bringen, sondern welche lediglich eine schon vorher im System vorhandene potentielle Energie auslösen, welche vorher in Folge irgend welches nebensächlichen Umstandes nicht zur Entfaltung kommen konnte.

---

[1]) Man sehe J. Thomsen, Ber. d. D. chem. Ges., Bd. 6, S. 430, und dieses Buch, Bd. 2, II, B, S. 290.

2. Die Methoden zur Bestimmung der experimentellen Fundamente der Thermochemie.

Um mit den im Vorhergehenden mitgetheilten Fundamentalsätzen der Thermochemie Schlüsse über chemische Vorgänge ziehen zu können, müssen wir die hauptsächlichen Messungen mittheilen, welche über die bei Bildung chemischer Verbindungen oder deren Zersetzung entwickelten oder absorbirten Wärmemengen angestellt worden sind. Zur Beurtheilung der Zuverlässigkeit der bis jetzt ermittelten Zahlen wird es nöthig sein, eine kurze Beschreibung der Apparate vorauszuschicken, welche den hervorragendsten Experimentatoren auf diesem Gebiete zu ihren Versuchen gedient haben.

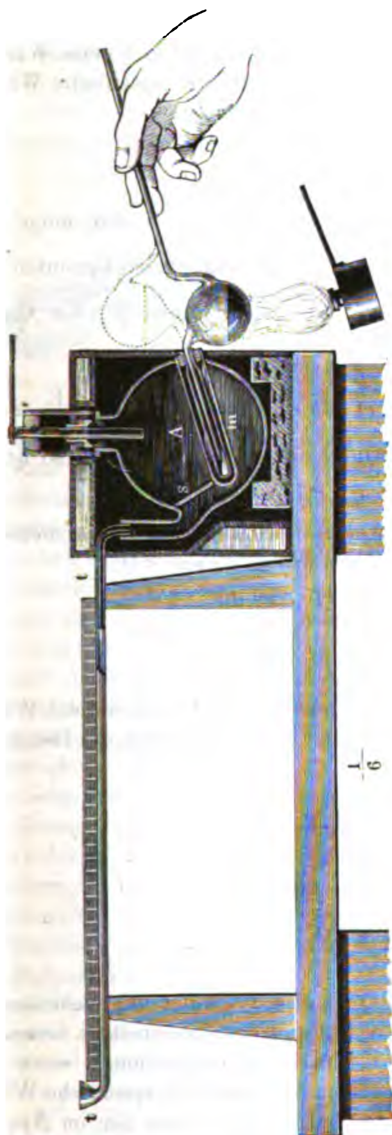


Fig. 17.

Wir beschreiben zunächst das Quecksilbercalorimeter von Favre und Silbermann.

Dasselbe ist ein grosses Thermometer[1]) (man sehe Fig. 17), dessen Kugel *A* ein oder mehrere Liter Quecksilber enthält. In das Innere dieser grossen Thermometerkugel ragt ein aus dünnem Eisen- oder Platinblech hergestelltes, unten geschlossenes Rohr *m* hinein, welches zur Aufnahme derjenigen Substanzen dient, welche Wärme entwickeln. Ein Stäbchen *s* verhindert, dass das Gefäss *m* durch das Quecksilber in die Höhe gehoben wird. In einen Fortsatz der Thermometerkugel *A* ist ein Thermometerrohr *tt* eingesetzt, welches an einer Scala gestattet, den Stand des Quecksilbers abzulesen. Vor Beginn des

[1]) Das genauere Detail sehe man in der Originalabhandlung: Ann. d. chim. et d. phys., 3. Serie, Bd. 36, S. 33.

Versuches kann man durch Hinein- oder Herausschrauben der am obersten Ende des Apparates flüssigkeitsdicht eingesetzten Stahlschraube die Quecksilbersäule an jeden beliebigen Punkt der Scala, also auch an den Nullpunkt derselben bringen. Die Röhre *tt* muss selbstverständlich sorgfältig calibrirt sein.

Entwickelt oder entzieht man im Rohre *mm* Wärme, so vertheilt sich diese Wärme allerdings nicht gleichmässig in der ganzen Quecksilbermasse. Ein kleines Gewichtstheilchen *dm* nimmt z. B. eine Wärmemenge $f \, . \, dm$ auf und erfährt dadurch, wenn C die specifische Wärme von *dm* ist, eine Temperaturerhöhung, welche gleich:

$$\frac{f \, . \, dm}{C \, . \, dm} = \frac{f}{C}$$

ist. Hierdurch geht das Volumen von *dm*, welches dV sein möge, in: $dV \, . \left(1 + \alpha \, . \, \frac{f}{C}\right)$ über, wenn α den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers bezeichnet. Das jetzige Gesammtvolumen V' der Quecksilbermasse wird demnach:

$$V' = \int dV \, . \left(1 + \alpha \, . \, \frac{f}{C}\right) = V + \int \frac{\alpha \, . \, f}{C} \cdot dV.$$

Nennt man ϱ die Dichte des Quecksilbers bei Null Grad, so ist:

$$dm = \varrho \, . \, dV.$$

Wenn Q die überhaupt an das Quecksilber abgegebene Wärmemenge bezeichnet, so ist die von *dm* absorbirte Wärmemenge dQ:

$$dQ = f \, . \, dm = f \, . \, \varrho \, . \, dV$$

und demnach:

$$Q = \varrho \, . \int f \, . \, dV.$$

Ist aber α der Ausdehnungscoefficient und C die specifische Wärme des Quecksilbers constant, so kann man für die Zunahme des Gesammtvolumens $V' - V = \Delta V$:

$$\Delta V = \frac{\alpha}{C} \cdot \int f \cdot dV$$

oder:

$$\Delta V = \frac{\alpha}{C \, . \, \varrho} \quad Q$$

schreiben.

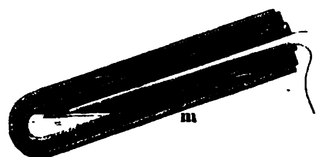
Die entwickelte Wärmemenge Q ist also, trotz der ungleichmässigen Vertheilung der Wärme in der zur Füllung des Calorimeters dienenden Substanz, der Volumenzunahme der Flüssigkeit proportional, wenn man berechtigt ist, den Ausdehnungscoefficienten α und die specifische Wärme C der calorimetrischen Substanz innerhalb der Grenzen der im Apparat auftretenden Temperaturunterschiede als constant anzusehen. Da die

Voraussetzungen $\alpha = const.$ und $C = const.$, wie wir wissen, vom Quecksilber sehr nahe erfüllt werden, so lässt sich daraus die Anwendbarkeit des Favre- und Silbermann'schen Quecksilbercalorimeters für derartige Messungen erkennen.

Der Ballon *A* steht auf einem schlechtleitenden Fusse in einem Kasten, der Einrichtungen enthält, um den Apparat thunlichst gegen Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung zu schützen.

Im Metallrohre *m* befindet sich (wie Fig. 18 genauer zeigt) ein ganz dünnwandiges Glasrohr, welches durch einen Stopfen in *m* festgehalten wird. Um die Ueberführung der Wärme von diesem Glasrohr, der Mischungskammer, zum Quecksilber des Calorimeters leichter zu vermitteln, ist der Zwischenraum zwischen dem gläsernen Mischungsgefässe und dem dünnwandigen Glasrohre durch eine geringe Menge Quecksilber ausgefüllt.

Fig. 18.



Die Graduirung des Calorimeters erfolgte auf rein empirischem Wege, um dadurch möglichst jede Correction des Endresultates unnöthig zu machen. In der Kugel einer eigenthümlich geformten Pipette (man sehe Fig. 17) wurde eine abgewogene Quantität Wasser auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und dann in das Mischungsgefäss des Calorimeters gebracht. Nach einiger Zeit maass man die Temperatur des eingebrachten Wassers wieder und konnte aus dem Gewichte, den Temperaturdifferenzen und der specifischen Wärme des Wassers leicht die Anzahl der Wärmeeinheiten bestimmen, die an das Calorimeter abgegeben worden waren. Aus der Verschiebung des Quecksilbers im Rohre *tt* und der Anzahl von Wärmeeinheiten, durch welche dieselbe hervorgebracht worden war, konnte man leicht ermitteln, wie viel Wärmeeinheiten nöthig waren, um den Quecksilberfaden um eine Einheit der Scala zu verschieben.

Bei chemischen Reactionen, welche in der Mischungskammer *m* stattfanden, konnte man alsdann aus der Verschiebung des Quecksilberfadens in *tt* auf die beim Processe entwickelte Wärmemenge schliessen.

Gegen die Brauchbarkeit der von Favre und Silbermann, von Hautefeuille und Anderen mit solchen Quecksilbercalorimetern erhaltenen Resultate sind mehrfach von Thomsen[1]) und Andrews[2]) sehr ernste Bedenken erhoben worden. Man kann auch nicht leugnen, dass Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung bei verschiedenen Versuchen verschieden stark wirken können und dass dadurch die Zuverlässigkeit

[1]) Thomsen, Pogg. Ann. Bd. 143, S. 528 u. s. f. Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 4, S. 591.

[2]) Andrews, Pogg. Ann. Bd. 143, S. 101. Die gegen diese Vorwürfe von Favre und von St. Claire Deville vorgebrachten Einwendungen sind ziemlich bedeutungslos.

der erhaltenen Zahlen sehr beeinträchtigt werden kann. Auch sind der-artige Apparate für Verbrennungsversuche und überhaupt für Experimente mit nicht tropfbar flüssigen Chemikalien sehr wenig geeignet.

Für Verbrennungsversuche und ähnliche Bestimmungen bedienten sich Favre und Silbermann [1]) eines etwas anders construirten Apparates. Derselbe war der Dulong'schen Einrichtung nachgebildet und bestand aus zwei Theilen: der Verbrennungskammer und dem eigentlichen Calorimeter. Die Verbrennungskammer A (man sehe Fig. 19) besteht aus dünnem Kupferblech und ist innen stark vergoldet. Zur Einführung des Sauerstoffes dient das Rohr o. Gelegentlich dient auch das schräg in das Innere eintretende Rohr b mit Hahnverschluss zu diesem Zwecke. Meist aber diente b dazu, um die Gase, welche verbrannt werden sollten, in die Verbrennungskammer einzuführen. Die gasförmigen Verbrennungsproducte entweichen durch das Schlangenrohr s. Durch den Deckel der Verbrennungskammer geht noch ein weiteres, oben mit einer dicken Glasplatte geschlossenes Rohr aa in die Verbrennungskammer hinein. Dasselbe hat den Zweck, um durch einen oben darüber befindlichen Spiegel c den Verlauf des Verbrennungsprocesses im Innern des Gefässes beobachten zu können.

Fig. 19.



$\frac{1}{5}$

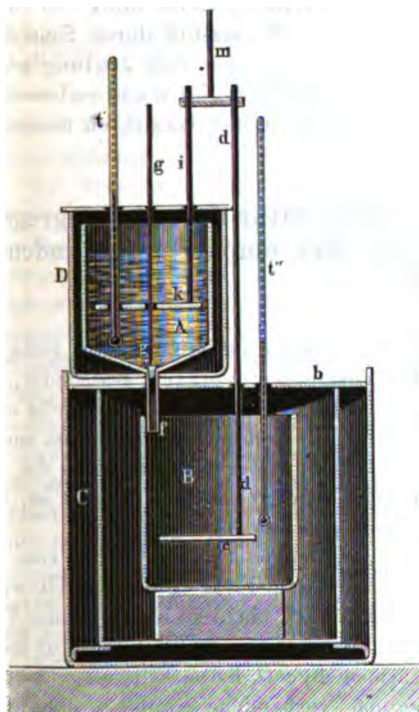
Die Verbrennungskammer befindet sich im Innern des Wassers des Calorimeters, und dieses steht, um möglichst vor Wärmeverlusten durch Strahlung und Leitung geschützt zu sein, auf vier Korkfüssen in einem Kasten B, dessen innere Wand mit Schwanenfell derart überzogen ist, dass die Daunen dem Calorimeter zugekehrt sind, ohne die Wand desselben zu berühren. Dieser Schutzkasten befindet sich wieder in einem Wassergefässe, dessen Flüssigkeit auf gleicher Temperatur erhalten wird. qq ist eine Rührvorrichtung, welche dazu dient, etwa vorhandene Temperaturunterschiede im Calorimeter auszugleichen. Bei s liegt eine kleine Kammer, von welcher im Schlangenrohre etwa condensirte Verbrennungsproducte aufgenommen werden können.

[1]) Favre und Silbermann, Ann. d. chim. et d. phys., 3. Serie, Bd. 34.

Bezüglich weiterer Details des Apparates und besonderer Einrichtungen für einzelne Versuche verweisen wir auf die Originalabhandlung[1]).

Für Versuche, bei welchen die Substanzen als Flüssigkeiten auf einander zu wirken bestimmt sind, ist besonders die calorimetrische Einrichtung geeignet, deren sich J. Thomsen[2]) bei vielen seiner Versuche bedient hat. Sein Apparat muss eigentlich ein Doppelcalorimeter genannt werden. Beistehende schematische Figur giebt eine Vorstellung von den wesentlichsten Theilen desselben. (Man sehe beistehende Fig. 20.) *A* und *B* sind zwei silberne, stark vergoldete Gefässe, von denen das erste ungefähr 500 cbcm, das letztere nahe 1000 cbcm fasst. Jedes dieser Gefässe ist durch concentrische Cylinder *C* und *D* möglichst gegen Wärmeverluste geschützt. In beiden Calorimetern sind Rührvorrichtungen *ik* respective *de* angebracht, die durch eine kleine elektromagnetische Maschine automatisch bewegt werden. In beide Calorimeter ragen Thermometer t' und t'' zur Messung der Temperatur des Wassers hinein.

Fig. 20.



Bei den Versuchen selbst werden die Flüssigkeiten, welche auf einander reagiren sollen, als ganz verdünnte Lösungen in den Calorimetern *A*, respective *B* abgewogen und auf die Temperatur der umgebenden Luft gebracht; ihre Temperaturen werden durch die Thermometer t' und t'' gemessen. Alsdann öffnet man das Ventil *g*, so dass die in *A* befindliche Flüssigkeit durch das Rohr *f* in *B* einfliesst und sich mit der dort befindlichen Flüssigkeit mischt. Die hierbei entwickelte Wärmemenge bestimmt man auf gewöhnlichem Wege aus den Temperaturen der Lösung und dem Wasserwerthe der Apparattheile.

Das von Thomsen eingeschlagene Verfahren beruht auf der Annahme, dass man berechtigt sei, den calorimetrischen Werth solcher stark

[1]) Favre und Silbermann, Ann. d. chim. et d. phys., 3. Serie, Bd. 34.
[2]) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. Pogg. Ann. Bd. 143, S. 205 etc.

verdünnten Lösungen gleich dem calorimetrischen Werthe der in derselben enthaltenen Wassermenge zu setzen. Es lässt sich leicht zeigen, dass der Fehler, den diese Annahme in die Endresultate bringt, nur die Zehntelprocente alterirt. Da man bei thermochemischen Versuchen mit 1 Proc. Genauigkeit aber sehr zufrieden sein muss, so kann man diesen Fehler als unerheblich vernachlässigen.

Dass man bei allen derartigen Versuchen selbstverständlich nach der Rumford'schen Compensationsmethode [1]) arbeitet und etwaige Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung durch geeignete Correctionen berücksichtigt, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

Für einzelne besondere Versuche, so z. B. die Einwirkung von Chlor auf Wasserstoff oder die Verbrennung von Wasserstoff durch Sauerstoff und ähnliche Vorgänge, benutzte Thomsen einen dem Dulong'schen ebenfalls nachgebildeten, aber ungemein vervollständigten und verbesserten Apparat, auf dessen Beschreibung wir jedoch hier verzichten müssen [2]).

3. Ueber den Einfluss der Temperatur und des Aggregatzustandes auf die Bedeutung der empirisch gefundenen Zahlen.

Schon im ersten Bande [3]) haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass die Temperatur, bei der ein chemischer Vorgang stattfindet, im Allgemeinen nicht ohne Einfluss auf die bei derselben entwickelte oder absorbirte Wärmemenge ist. Die hierauf bezügliche Formel ist zuerst von Kirchhoff entwickelt worden. Wir wollen hier nochmals die Ableitung folgen lassen, welche von Berthelot [4]) gegeben worden ist, der am häufigsten von derselben Gebrauch gemacht hat.

Es möge Q_T die Wärmemenge bezeichnen, welche durch eine bestimmte chemische Reaction bei einer Temperatur T entwickelt wird, wenn eine bestimmte Gewichtsmenge, z. B. ein Aequivalent einer Verbindung gebildet oder zersetzt wird. Bei einer anderen Temperatur möge derselbe Vorgang eine andere Wärmemenge Q_t hervorbringen.

Hätte man nun das anfänglich vorhandene System, ohne eine chemische Aenderung vorzunehmen, von der Temperatur t auf die Temperatur T gebracht, so wäre dazu eine gewisse Wärmemenge U aufzuwenden gewesen. Hätten wir hierauf bei T Grad den chemischen Vorgang vollzogen, ohne eine dauernde Temperaturerhöhung zu gestatten, so wären hierbei Q_T Wärmeeinheiten entwickelt. Führt man alsdann das

---

1) Man sehe hierüber: Wüllner, Experimentalphysik Bd. 3, III. Aufl. S. 694.

2) Man sehe Genaueres über denselben in: J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. Pogg. Ann. Bd. 142, S. 338 etc., und dazu gehörige Figur, a. a. O. Taf. VII, Fig. 5.

3) Bd. 1, VI, C, 2, S. 772.

4) Berthelot, Recherches de thermochimie. Ann. d. chim. et d. phys., 4. Serie, Bd. 6. S. 303 u. s. f.

chemisch geänderte System auf die Ausgangstemperatur t zurück, so wird hierbei eine Wärmemenge V entwickelt werden.

Die nunmehr im Ganzen entwickelte Wärmemenge muss, da Anfangs- und Endzustand übereinstimmen, gleich der Wärmemenge Q_t sein, welche entwickelt wird, wenn wir den chemischen Vorgang bei t^0 vor sich gehen lassen; denn es ist beide Male bei der Temperatur t anfänglich das ungeänderte System und schliesslich das chemisch geänderte System vorhanden. Hieraus ergiebt sich, da sonst keine Energie mitwirken soll, die Gleichung:

$$Q_t = Q_T + V - U \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Hieraus folgt, weil

$$Q_T - Q_t = U - V$$

ist, dass $U - V$ die Aenderung der Verbindungswärme durch die Temperatur zwischen T^0 und t^0 repräsentirt.

Die Grössen U und V kann man nun in einzelne Bestandtheile auflösen. In U und V sind nämlich enthalten: 1) Wärmemengen, welche vom System absorbirt oder abgegeben worden sind durch Temperaturänderungen ohne Aenderung des Aggregatzustandes. 2) Wärmemengen, welche von den Bestandtheilen des Systemes vor und nach dem chemischen Processe aufgenommen, oder durch Aggregatszustandsänderungen an Körper, welche nicht zum Systeme gehören, bei constanter Temperatur mitgetheilt worden sind.

Da wir angenommen haben, dass wir nur mit äquivalenten Mengen der Substanzen operiren, so stecken also in U und V, die mit den Atomgewichtszahlen multiplicirten specifischen Wärmen, latenten Schmelzwärmen und Verdampfungswärmen für den als ungeändert vorausgesetzten Druck des Versuches. Es sind also U und V die mit Temperaturdifferenzen multiplicirten Atomwärmen, und die Molecularschmelzwärmen und molecularen Verdampfungswärmen von Bestandtheilen des Systemes vor und nach dem chemischen Processe.

Ein einfaches Beispiel wird die Anwendbarkeit dieser Formel darthun.

Nach Thomsen werden, wenn sich 2 Kg Wasserstoff mit 16 Kg Sauerstoff bei ungefähr 20^0 C. zu 18 Kg flüssigem Wasser von gleicher Temperatur verbinden, 68360 Calorien entwickelt. Hieraus lässt sich bestimmen, wie gross die Wärmemenge ist, welche eine Verbindung gleicher Quantitäten zu flüssigem Wasser bei 100^0 hervorbringen würde.

Es wäre also:

$$Q_{100} - Q_{20} = U - V.$$

Die Wärmemenge U wäre die Wärme, welche nöthig wäre, um 2 Kg Wasserstoff und 16 Kg Sauerstoff bei constantem Drucke (wir wollen 760 mm annehmen) von 20^0 bis 100 also um 80^0 zu erwärmen; dieselbe wäre:

$$U = (2 \,.\, 3{,}30 + 16 \,.\, 0{,}24) \,.\, 80 = 10{,}44 \,.\, 80 = 835 \text{ Calorien.}$$

Um 18 Kg Wasser von 100° auf 20° abzukühlen, müssen sehr nahe 18 . 80 Cal. abgeführt werden; demnach ist:

$$V = 1440 \text{ Calorien,}$$

und demnach ist für die Bildung flüssigen Wassers aus Wasserstoff- und Sauerstoffgas bei 100° die Verbindungswärme:

$$Q_{100} = 68\,360 + 835 - 1440 = 67\,755 \text{ Cal.}$$

Wollte man bestimmen, welche Wärmemenge entwickelt würde, wenn sich aus Sauerstoff und Wasserstoff Wasserdampf von 100° entwickelte, so wäre:

$$U = (2 \,.\, 3{,}30 + 16 \,.\, 0{,}24) \,.\, 80 = + 835 \text{ Cal.}$$

$$V = 18 \,.\, 80 + 18 \,.\, 536 = 1440 + 9648 = 11088 \text{ Cal.}$$

V würde vergrössert um die moleculare Verdampfungswärme bei 100°.

Die bei Bildung von 18 Kg Wasserdampf von 100° entwickelte Wärmemenge beträgt demnach nur noch 58107 Cal.

Der Vollständigkeit wegen wollen wir auch noch die Wärmemenge Q_{-80} bestimmen, welche entwickelt werden müsste, wenn sich bei — 80° aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas festes Wasser bildete.

Um die Gase von + 20 bis — 80 abzukühlen, müssen:

$$(2 \,.\, 3{,}30 + 16 \,.\, 0{,}24) \,.\, 100 = 1044 \text{ Cal.}$$

abgeführt werden. Dies ist *U*.

Um 18 Kg Eis von — 80° bis 0 zu erwärmen, müssen 18 . 80 . 0,49 = 706 Cal. zugeführt werden[1]); um 18 Kg Eis von 0° in Wasser von 0° zu verwandeln, sind 18 . 80 = 1440 Cal. erforderlich, und, um endlich 18 Kg Wasser von 0° auf + 20° zu erwärmen, müssen weitere 18 . 20 = 360 Wärmeeinheiten mitgetheilt werden. Hieraus folgt:

$$Q_{-80} = 68\,360 - 1040 + 706 + 1440 + 360 = 69\,466 \text{ Cal.}$$

Man erkennt damit sofort, dass die auf experimentellem Wege gefundenen Verbindungswärmen eben nur für die bestimmte Temperatur und die Aggregatzustände der Bestandtheile des Systemes gelten, für welche dieselben bestimmt worden sind. Es ist daher mit aller Vorsicht zu verfahren, wenn man z. B. die Verbindungswärme bei Bildung von Salzsäuregas aus Chlorgas und Wasserstoffgas mit der Verbindungswärme vergleichen will, welche bei Bildung von Bromwasserstoffgas aus Wasserstoffgas und flüssigem Brom entsteht und mit der Wärme, welche bei Bildung von einem Molecül Jodwasserstoffgas aus festem Jod und Wasserstoffgas entwickelt wird.

Hierin liegt eine der grössten Schwierigkeiten für die Entwickelung der Thermochemie.

Will man die zwischen den verschiedenartigen Atomen thätigen

---

[1]) Die specifische Wärme des Eises ist hierbei angenähert gleich 0,49 gesetzt.

Kräfte kennen lernen, so muss man die lediglich durch Affinitätswirkungen hervorgebrachten Wärmemengen für sich zu bestimmen suchen, oder da dies meist ungemein schwierig ist, so bleibt nichts übrig, als die Substanzen unter gleichen Verhältnissen auf einander wirken zu lassen, entweder beide in Gasform, oder beide in sehr verdünnten Lösungen, oder beide in flüssigem Zustande. Nur Zahlen, welche auf solche Weise erhalten worden sind, können für vergleichbar angesehen werden.

Hätte man zwei Bestandtheile sowohl, als die Verbindung derselben in vollkommenem Gaszustande, so würde die Atomwärme der Verbindung gleich der Summe der Atomwärme der Componenten sein, und da man alsdann auch die specifische Wärme als constante Grösse ansehen kann, so würde dann, sofern nicht besondere Wirkungen anderer Art eintreten, $U = V$ und somit auch $Q_T = Q_t$ sein, wenn T und auch t beide oberhalb der Temperaturgrenzen liegen, über welche hinaus man die Dämpfe der Substanzen als vollkommene Gase ansehen kann. Diese constante, von der Temperatur unabhängige Verbindungswärme zweier Substanzen nannte Berthelot: la chaleur atomique de combinaison[1]).

Leider ist es uns bis jetzt nur in ganz wenigen Fällen möglich, calorimetrische Messungen bei solchen Temperaturen anzustellen, bei welchen die Bestandtheile des Systemes vor und nach dem chemischen Vorgange den Bedingungen des vollkommenen Gaszustandes genügen.

Es giebt jedoch auch viele Fälle, in denen $V - U$ mit steigender Temperatur fortwährend wachsen würde, wenn es gestattet wäre, die Aenderungsgesetze der specifischen Wärme auch weit über die Grenzen als gültig anzusehen, innerhalb deren dieselben bestimmt sind. Dann liegt es nahe zu vermuthen, dass man schliesslich eine Temperatur erreichen würde, bei welcher in der Formel:

$$Q_T = Q_t + (U - V)$$

$$U - V = - Q_t$$

und somit

$$Q_T = 0$$

würde. Dann würde also der Fall eintreten, dass die Vereinigung oder Trennung der Verbindung keine Arbeit erzeugen oder in Anspruch nehmen würde, dann also zerfiele die Verbindung von selbst, es träte das ein, was wir Dissociation nennen.

Hierfür liesse sich vielleicht ein Beispiel beibringen. Nehmen wir z. B. an, dass Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff gebildet würde und dass man berechtigt sei, die specifische Wärme des Kohlenoxydgases und des Sauerstoffes als constant[2]), die der Kohlensäure als veränderlich anzusehen.

---

[1]) Man sehe darüber unter Anderem auch: Schröder von der Kolk, Pogg. Ann. Bd. 131, S. 282 in der Abhandlung: Ueber die mechanische Energie der chemischen Wirkungen, zweiter Artikel.

[2]) Für zweiatomige Gase würde dies ziemlich zulässig sein.

Es wäre nun U die Summe der Atomwärme des Kohlenoxydes und des Sauerstoffs, multiplicirt mit der Temperaturdifferenz, also:

$$U = [6{,}86 + 3{,}47] \,.\, (T - t) = 10{,}3 \,.\, (T - t).$$

Die Atomwärme der Kohlensäure ist nun nach Regnault:

$$\text{bei } -30^0 \; c_p = 8{,}2$$
$$\text{bei } 100^0 \; c_p = 9{,}4$$
$$\text{bei } 200^0 \; c_p = 10{,}5$$

Entwickelt man unter der Annahme eines durchgängig gleichartigen Wachsthums von c_p eine Interpolationsformel für c_p, so ergiebt sich, dass man über 200⁰ für die Atomwärme $A \,.\, c_p$ der Kohlensäure, also bei einer Temperatur $\tau + 200$, setzen könnte:

$$A \,.\, c_p = 10{,}5 + 0{,}011 \,.\, \tau.$$

Demnach würde die von 200 bis $\tau + 200$ vom Molecül absorbirte Wärmemenge:

$$\int_{200}^{\tau + 200} (10{,}5 + 0{,}011 \,.\, \tau) \,.\, dt = 10{,}5\,\tau + 0{,}0055\,\tau^2$$

betragen.

Von 200⁰ ausgehend, erhielte man also:

$$U - V = 10{,}3 \,.\, \tau - 10{,}5 \,.\, \tau - 0{,}0055\,\tau^2,$$

wofür man angenähert:

$$U - V = -\,0{,}0055\,\tau^2$$

setzen könnte.

Nimmt man nun mit Berthelot[1]) beispielsweise an, die Verbindungswärme des Kohlenoxydgases und des Sauerstoffs betrüge bei 200⁰:

$$Q_{200} = 69\,000,$$

so würde $Q_{\tau + 200} = 0$ werden, wenn:

$$\tau = \sqrt{\frac{69\,000}{0{,}0055}} = 3700^0.$$

Man fände also, dass:

$$Q_{3700} = 0$$

wäre.

Versuche von Sainte Claire Deville deuten allerdings darauf hin, dass ungefähr bei einer derartigen Temperatur die Dissociation der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff beendet sein würde.

Wir haben diese Rechnung hier angeführt, nicht weil wir derselben an sich irgend welchen Werth beilegen, sondern weil wir ein Beispiel damit geben wollten, für welches wir sonst hätten Zahlenwerth erfinden müssen. Die Voraussetzungen obiger Rechnung dürften mit Rücksicht

---

[1]) Nach Thomsen ist diese Verbindungswärme bei 20⁰ gleich 66 800. Man sehe Bd. 2, S. 294.

auf die übrigen bekannten physikalischen Thatsachen kaum als zulässig anzusehen sein.

Aber nicht nur Aggregatzustand und Temperatur können auf die bei Verbindung zweier Substanzen entwickelte Wärmemenge von Einfluss sein; auch verschiedene Modificationen desselben Körpers besitzen Energiedifferenzen, die unter Umständen sogar sehr wesentlich für das Endresultat sein können. Bekanntlich wird, wie schon E. Mitscherlich[1]) beobachtet hat, bei dem Uebergang von monoklinischem in rhombischen Schwefel Wärme frei. In Uebereinstimmung hiermit ist auch bei Verbrennung von monoklinischem Schwefel stets eine höhere Wärmemenge gefunden worden, als die war, welche man bei Bildung derselben Verbindungen aus rhombischem Schwefel erhielt.

Aehnliche Erfahrungen hat man mit gewöhnlichem und amorphem Phosphor und anderen polymorphen Substanzen gemacht.

4. Einige der wichtigsten Verbindungswärmen[2]).

Die Formeln werden ausgedrückt durch:

$$Q = (A_m, B_n, C_q, \ldots)$$

und zwar bezeichnet Q die Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn A_m B_n C_q, ... m, n, q Molecüle der Körper A, B, C ... sind, welche auf einander reagiren. $Aq.$ bedeutet, dass die übrigen Körper in einem grossen Ueberschuss von Wasser gelöst sind oder gelöst werden. Die meisten Zahlen gelten für 18° C.

---

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 328.

2) Wir entnehmen die nachstehenden Affinitätstafeln vorzugsweise den Thermochemischen Untersuchungen von J. Thomsen, weil dieser Experimentator nicht nur die meisten, sondern, wie es scheint, auch die relativ sichersten Zahlen gegeben hat. Die absoluten Werthe seiner Zahlen sind vielleicht etwas zu klein, doch ist es, wie schon Andrews bemerkt hat, äusserst schwierig, genaue absolute Zahlen zu erhalten. Die von Favre und Silbermann mit dem Quecksilbercalorimeter angestellten Zahlen sind mit so grossen Fehlern behaftet, dass wir dieselben nur an ganz wenigen Stellen vergleichsweise zugefügt haben. Wenn hinter einer Zahl Th. steht oder kein Autor bezeichnet ist, so rührt dieselbe von Thomsen her; F. und S. bedeutet Favre und Silbermann, B. Berthelot; A. deutet an, dass die Bestimmung von Andrews herrührt. Die Quellen für die Tabelle a) sind:

J. Thomsen, Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellschaft, Bd. 6, S. 1533, und Pogg. Ann. Bd. 148, S. 177 und S. 308.

Favre und Silbermann, Ann. de chim. et de phys., 3. Serie, Bd. 34, S. 357, Bd. 37, S. 406.

Andrews, Pogg. Ann. Bd. 75, S. 25 und S. 244.

Berthelot, Comptes rendus Bd. 69, S. 626.

Den Berechnungen sind überall die neuen Atomgewichtszahlen zu Grunde gelegt.

a. Verbindungen der Metalloide unter einander.

Substanz	Reaction	Wärmetönung	Bemerkungen
	1. Wasserstoff[1]).		
Wasser	(H_2, O)	68360	Th. } Bildung von flüssigem Wasser.
		68924	F. u. S.
		67616	A.
	Moleculare Verdampfungsw. bei 100°	9660	Regnault.
	Moleculare Schmelzwärme	1440	Bunsen.
Wasserstoffsuperoxyd	(H_2, O_2, Aq)	45290	Th.
	(H_2O, O)	— 23070	Th.
	2. Chlor.		
Unterchlorige Säure	(Cl_2, O)	— 18040	Gasförmige Säure. Th.
	(Cl_2O, Aq)	+ 9440	Absorption d. Gases durch Wasser. Th.
	(Cl_2, O, Aq)	— 8600	Th.
	(Cl, O, H, Aq)	+ 29880	Th.
	$(ClOH\,Aq, KOH\,Aq)$	+ 9980	Th.
Chlorsäure	(Cl_2, O_5, Aq)	— 20480	Th.
	(Cl, O_3, H, Aq)	+ 23940	Th.
	$(ClO_3, H\,Aq, KOH\,Aq)$	+ 13760	Th.
	(ClO_3, K, Aq)	— 10040	Th.
	(KCl, O_3)	— 9760	Th.
	$(HCl\,Aq, O_3)$	— 15380	Th.
	$(KCl\,Aq, O_3)$	— 15370	Th.
Chlorwasserstoffsäure	(Cl, H)	+ 22000	Th. } Gasförmige Säure.
		23783	F. u. S.
		24010	Abria
	(ClH, Aq)	17320	Th. } Absorption derselben.
		16411	F. u. S.
		17480	F.
		17430	B.
	(Cl, H, Aq)	39320	
	$(ClH\,Aq, KHO\,Aq)$	13750	

[1]) Für die Bildung von Ozon $\left(\frac{O_3}{2}\right)$ giebt Berthelot Compt. rend. Bd. 82, S. 1283 die Wärmetönung: — 29600.

3. Brom.

Substanz	Reaction	Wärmetönung	Bemerkungen
Bromsäure	(Br_2, O_5, Aq)	— 43520	Th.
	(Br, O_3, H, Aq)	+ 12420	Th.
	$(BrO_3HAq, KHOAq)$	13750	Th.
Bromwasserstoff	(Br_2, Aq)	1080	Lösungswärme in Wasser.
	$(BrHAq, O_3)$	— 15960	
	(Br, H)	+ 8440	Th. gasförmige Säure.
		9320	F. u. S.
		10590	F.
	(BrH, Aq)	19940	Th. Lösung derselben in Wasser.
		19080	F. u. S.
		21150	B.
	(Br, H, Aq)	23380	Th.
	(BrHAq, KOHAq)	13750	Th.

4. Jod.

Substanz	Reaction	Wärmetönung	Bemerkungen
Jodsäure	(J_2, O_5)	44960	Th. Anhydrid.
	(J_2O_5, Aq)	— 1900	Ditte
	(J_2, O_5, Aq)	43060	Th.
	(J, O_3, H)	57880	Th. kryst. Hydrat.
	(JO_3H, Aq)	— 2170	Th.
	(J, O_3, H, Aq)	55710	Th.
	$(JHAq, O_3)$	42540	Th.
	$(JO_3HAq, KHOAq)$	13810	Th.
Ueberjodsäure	(J, O_6, H_5)	185780	Th. kryst. Hydrat.
	(JO_6H_5, Aq)	— 1380	Th.
	(J, O_4, H, Aq)	47680	Th.
	$(JHAq, O_4)$	34510	Th.
	(J_2, O_7, Aq)	27000	Th.
	$(JO_6H_5Aq, KHOAq)$	5150	Man sehe Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 6, S. 2.
	$(JO_6H_5Aq, 2KHOAq)$	26590	
Jodwasserstoff	(H, J)	— 6040	Th. gasförmige Säure.
		— 3879	F. u. S.
		— 4590	F.
	(HJ, Aq)	19210	Th.
		18910	F. u. S. Absorption in Wasser.
		18900	F.
		19570	B.
	(HJAq, KHOAq)	13680	Th.

Substanz	Reaction	Wärmetönung	Bemerkungen
	5. Schwefel.		
Schweflige Säure	(S, O_2)	71070	F. u. S. gasförmig.
		73820	A. gasförmig.
	(SO_2, Aq)	7700	Th. gasförmige Säure.
	(SO_2, Aq)	1500	Th. condensirte Säure.
	$(SO_2 Aq, 2 NaHO Aq)$	28970	Th.
Schwefelsäure	(SO_2, O, Aq)	71330	Th.
	$(SO_2 Aq, O)$	63630	Th.
	(SO_2, O_2, H_2)	121840	Th.
	(SO_3, H_2O)	21320	Th. (SO_4H_2 wird flüssiges Hydrat.)
	(SO_4H_2, Aq)	17850	Th.
	(SO_3, Aq)	39170	Th.
	(S, O_3)	103230	Th. vorausgesetzt, dass: $(S, O_2) = 71070$
	(S, O_4, H_2)	192910	Th. vorausgesetzt, dass: $(S, O_2) = 71070$
	$(SO_3 Aq, 2 NaHO Aq)$	31380	
Unterschwefelsäure	$(2 SO_2, O, Aq)$	68950	Th.
	$(2 SO_2 Aq, O)$	53550	Th.
	$(SO_3 Aq, SO_2 Aq)$	—10080	Th. wenn sich $S_2O_5 Aq$ bildet.
	(S_2, O_5, Aq)	211090	Wenn $(S, O_2) = 71070$.
	(S_2, O_6, H_2, Aq)	279450	Wenn $(S, O_2) = 71070$.
	$(S_2O_5 Aq, 2 NaOH Aq)$	27070	Th.
Unterschweflige Säure	(SO_2, S, Aq)	— 1570	Th.
	(SO_2, Aq, S)	— 9270	Th.
	$(S_2O_2 Aq, O_4)$	215300	Th.
	(S_2, O_2, Aq)	69500	Wenn $(S, O_2) = 71070$.
	(S_2, O_3, H_2, Aq)	137860	Wenn $(S, O_2) = 71070$.
Tetrathionsäure	$(2 SO_2, O, S_2, Aq)$	62820	Th.
	$(2 SO_2 Aq, O, S_2)$	47420	Th.
	(S_4, O_5, Aq)	204960	Wenn $(S, O_2) = 71070$.
	(S_4, O_6, H_2, Aq)	273320	Wenn $(S, O_2) = 71070$.
Schwefelwasserstoff	(H_2, S)	4510	Th. gasförmig.
		4820[1]	bei Bildung aus octaëdrischem S.
		5480	F. u. S.
	(H_2S, Aq)	4750	
	$(H_2S Aq, NaHO Aq)$	7740	s. Pogg. Ann. Bd. 140, S. 522.

[1]) Hautefeuille, Comptes rendus, Bd. 68, S. 1554. Diejenigen Zahlen, für welche der Autor nicht näher bezeichnet ist, rühren von J. Thomsen her. Man sehe Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 6, S. 1533.

Substanz	Reaction	Wärmetönung	Bemerkungen
	6. Selen.		
Selenige Säure	(Se, O_2)	57710	kryst. Anhydrit.
	(SeO_2, Aq)	— 920	
	(Se, O_2, Aq)	56790	
	$(SeO_2Aq, 2NaOHAq)$	27020	
Selensäure	(Se, O_3, Aq)	77240	
	(SeO_2, O, Aq)	19530	
	(SeO_2Aq, O)	20450	
	$(SeO_3Aq, 2NaHOAq)$	30390	
Selenwasserstoff	(H_2, Se)	— 5400[1]	aus metallischem Se.
		— 4280[2]	aus rothem Se.
	7. Tellur.		
Tellurige Säure	(Te, O_2, H_2O)	81190	
Tellursäure	(TeO_2Aq, O)	25850	
	(Te, O_3, Aq)	107040	
	8. Stickstoff.		
Ammoniak	(H_3, N)	26710	Ammoniakgas.
	(H_3N, Aq)	8440	
	$(H_3NAq, HClAq)$	12270	
	(H_3NAq, H_2SAq)	6190	
	(H_4, N, Cl, Aq)	86740	
	(H_4, N, Br, Aq)	75800	
	(H_4, N, J, Aq)	60580	
	(H_5, N, S, Aq)	50600	krystallisirte Salze aus den gasförmigen Bestandtheilen gebildet.
	(H_4, N, Cl)	90620	
	(H_4, N, Br)	80180	
	(H_4, N, J)	64130	
	(H_3N, HCl)	41910	
	(H_3N, HBr)	45030	
	(H_3N, HJ)	43460	
Stickoxydul	(N_2, O)	— 18320	Th. gasförmig.
Stickoxyd	(N, O)	— 44030	B. gasförmig.
Salpetrige Säure	(N_2, O_3)	— 66060	B. gasförmig.
	(N_2O_3, Aq)	14260	B. Absorption des Gases.

[1] u. [2] Hautefeuille, Comptes rendus, Bd. 68, S. 1554. Diejenigen Zahlen, für welche der Autor nicht näher bezeichnet ist, rühren von J. Thomsen her. Man sehe Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 6, S. 1533.

Substanz	Reaction	Wärmetönung	Bemerkungen
Untersalpetersäure	(NO, O)	19570	Th.
	(NO_2, Aq)	7750	Th.
	(N_2, O_5)	— 32120	B.[1] kryst. Anhydrit.
		— 45200	B. gasförmiges Anhydrit.
	(N, O_3, H)	+ 18980	B. flüssiges Hydrat.
		+ 12400	B. gasförmiges Hydrat.
	(N_2, O_5, Aq)	— 15400	B. wässerige Lösung.
Salpetersäure	$(2NO_2 Aq, O)$	18300	Th.
	(N_2O_2, O_3, Aq)	72940	Th.
	(NO_2, O, H, Aq)	51080	Th.
	(N_2O_5)	— 4840	B. Molec. Verdampfungswärme.
	(NO_3H)	— 600	B. Molec. Schmelzwärme.
	(NO_3H)	+ 7180	B. Molec. Verdampfungswärme.

9. Kohlenstoff.

Substanz	Reaction	Wärmetönung	Bemerkungen
Kohlenoxyd u. Kohlensäure	(CO, O)	66810	Th.
	(CO_2, Aq)	5880	Th.
	(CO, O, Aq)	72690	Th.
	(C, O_2)	96960	F. u. S. aus Holzkohlen.
		93600	Th. Graphit.
		93240	Th. Diamant.
	(C, O)	30150	wenn $(C, O_2) = 96960$.
		26800	Th., wenn $(C, O_2) = 93240$.
Ameisensäure	(C, H_2, O_2)	93000	B.
Grubengas, Aethylen, Acetylen[2]	(H_4, C, O_4)	4. 52480	Th.
	(H_4C_2, O_6)	6. 55800	Th.
	(H_2C_2, O_5)	5. 62110	Th.
	(H_4, C)	23760	Th. } wenn $(C, O_2) = 96960$.
	(H_4, C_2)	— 4160	Th. } wenn $(C, O_2) = 96960$.
	(H_2, C_2)	— 48270	Th. } wenn $(C, O_2) = 96960$.

[1] Man sehe über die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes noch Berthelot's Arbeiten in: Comptes rendus Bd. 78, S. 105, S. 167 u. S. 205, und auch Chem. Centralblatt, 3. Folge, Bd. 8, S. 591.

[2] Sehr abweichende Zahlen giebt Berthelot, Comptes rendus Bd. 82, S. 29. Auch sehe man a. a. O. S. 119 u. 122.

Substanz	Reaction	Wärmetönung	Bemerkungen
10. Phosphor, Arsen, Antimon.			
Phosphorsäureanhydrit	(P_2, O_5)	+ 412200	A.
Phosphorige Säure	$(P\,O_3\,H_3, Aq)$	0	Th.
Phosphorchlorür	(P, Cl_3)	62700	F. u. S. [1]
Phosphorchlorid	(P, Cl_5)	137500	F. u. S. [1]
Arsenchlorür	(As, Cl_3)	18900	F. u. S. [1]
Antimonchlorür	(Sb, Cl_3)	27300	F. u. S. [1]
11. Bor.			
Borsäureanhydrit	(B_2, O_3)	158600	Troost und Hautefeuille. Comptes rendus Bd. 70, S. 185.
Chlorbor	(B, Cl_3)	104000	
	$(B\,Cl, Aq)$	79200	
12. Silicium.			
Silicium	Uebergang v. amorph. Silicium in krystall.	8120	Si = 28 gesetzt. — Troost und Hautefeuille C. rend. Bd. 70, S. 252.
Kieselsäure	(Si, O_2)	219240	aus amorphem Si.
Chlorsilicium	(Si, Cl_4)	157640	desgl.
	$(Si\,Cl_4, Aq)$	81620 46200	Th. Pogg. Ann. Bd. 139, S. 205.
13. Cyan.			
Cyan	(C_2, N_2)	− 82000	gasförmig. — Berthelot, Comptes rendus Bd. 78, S. 1092.
Cyanwasserstoff	(C, N, H)	− 14100	gasförm. Product.
	(C, N, H)	− 8400	condens. Flüssigk.
	(C, N, H, Aq)	− 8000	verdünnt. Lösung.
Cyankalium	(C, N, K)	+ 41500	krystall. Salz.
Cyanammonium	$(C, N_2,$	+ 32500	festes Salz.

[1] Favre und Silbermann, Journale de pharmacie, 3. Serie, Bd. 24, S. 328.

Substanz	Reaction	Wärmetönung	Bemerkungen	
Cyanquecksilber	(C, N, Hg)	— 13700	festes Salz.	Berthelot a. a. O.
Ferrocyankalium	(Cy_3, Fe, K_2)	+ 232100		
Cyansaures Kali	(C, N, K, O)	+ 114600	festes Salz.	
Chlorcyan	(Cy, Cl)	+ 17900	gasförmiges Product.	
Jodcyan	(Cy, J)	+ 17700	festes Salz.	

b. Verbindung einiger Metalle mit Metalloiden.

Die nachstehende Uebersicht giebt einige hierhergehörige Zahlen von Favre und Silbermann[1]; dieselben beziehen sich auf ein Molecül der Verbindung und auf die Darstellung der trockenen Verbindung. Für Eisen bezieht sich die Zahl auf die Bildung von Eisenoxydul.

Metalle	Atomgewichte	Oxyde	Chloride	Bromide	Jodide	Sulfide[2]
Kalium	39	—	100960	90188	77268	45638
Natrium	23	—	94847	—	—	—
Zink	65	84900	100600	—	—	41880
Eisen	56	73656	99300	—	—	35500
Kupfer[3]	64	43770	59050	—	—	18270
Blei	207	55350	89460	65600	46420	19120
Silber	108	12230	34800	25618	18651	5524

Da die Molecularconstitution der einzelnen Verbindungen nicht übereinstimmt, so sind obige Zahlen nicht unmittelbar vergleichbar. Besser ist dies möglich bei den Zahlen, die sich auf die Bildungswärme in verdünnten Lösungen beziehen.

---

[1]) Favre u. Silbermann, Ann. de chim. et de phys., 3. Serie, Bd. 37, S. 485 u. 486.

[2]) Berthelot giebt ohne Mittheilung der Quellen, Comptes rendus Bd. 71, S. 30[illegible]: KS = + 45300; ZnS = + 15200; FeS = + 16700; CuS = + 30800; PbS = + 20400; AgS = + 28700.

[3]) Für (Cu, O) fanden: Andrews 38304, Dulong 36528, für (Cu, Cl) fand Raoult (Comptes Rendus Bd. 59, S. 46) 59000.

Metalle	Oxyde	Chloride	Bromide	Jodide	Sulfide
Kalium	152480	97091	85678	72479	50906
Natrium	147020	94326	82616	69143	48340
Zink	—	113140	—	—	—
Eisen	—	106700	—	—	—
Kupfer	—	69000	—	—	—

Eine grössere Zuverlässigkeit dürfte wohl den nachstehenden, fast ausschliesslich von J. Thomsen[1]) herrührenden Zahlen zuzuschreiben sein:

Kaliumgruppe.

R =	Lithium Li = 7,0	Natrium Na = 23	Kalium Ka = 39
Festes Hydrat (R, O, H)	—	102 030	104 000
Gelöstes Hydrat (R, O, H, Aq) . . .	117 440	111 810	116 460
Gelöstes Sulfhydrat (R, S, H, Aq) .	—	60 450	65 100
Gelöstes Oxyd (R_2, O, Aq)	166 520	155 260	164 560
Gelöstes Chlorid (R, Cl, Aq) . . .	102 250	96 510	101 170
Gelöstes Bromid (R, Br, Aq) . . .	—	85 580	90 230
Gelöstes Jodid (R, J, Aq)	—	70 300	75 020
Krystallisirtes Chlorid (R, Cl) . . .	93 810	97 690	105 610
Krystallisirtes Bromid (R, Br) . . .	—	85 730	95 310
Krystallisirtes Jodid (R, J)	—	69 080	80 130

Mit diesen für die wichtigsten Alkalimetalle gültigen Zahlen kann man die für Ammonium von Thomsen[2]) mitgetheilten Werthe in Parallele stellen. Er fand für:

Ammoniakgas (N, H_3)	=	26 710	
Ammoniakwasser (N, H_3, Aq)	=	35 150	
Hydrat (N, H_4, O, H, Aq)	=	103 510	
Sulfhydrat (N, H_4, S, H, Aq)	=	50 600	verdünnte wässerige Lösungen.
Chlorid (N, H_4, Cl, Aq)	=	86 740	
Bromid (N, H_4, Br, Aq)	=	75 800	
Jodid (N, H_4, J, Aq)	=	60 580	

[1]) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. Ueber Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Aluminium. Journal f. praktische Chemie. Neue Folge. Bd. 11, S. 233 u. s. f.

[2]) A. a. O. S. 243.

Sulfhydrat (N, H_4, S, H)	=	53 850	krystallisirte Salze.
Chlorid (N, H_4, Cl)	=	90 620	
Bromid (N, H_4, Br)	=	80 180	
Jodid (N, H_4, J)	=	64 130	

Wir lassen hierauf die Metalle **Magnesium** und **Aluminium** folgen, von denen jedes für sich eine gewisse Sonderstellung einnimmt:

	Magnesium (Mg = 24)		Aluminium (Al = 27,5)		
Feste Körper	(Mg, O, H_2O)	= 148 960	(Al_2, O_3, 3 H_2O)	= 388 800	Oxydhydrat
	(Mg, O_2, H_2)	= 217 320	(Al, O_3, H_3)	= 296 940	Hydrat
	(Mg, Cl_2)	= 151 010	(Al_2, Cl_6)	= 321 870	Chlorid
Lösungen	(Mg Cl_2, Aq)	= 35 920	(Al_2 Cl_6, Aq)	= 475 560	Lösgswärme
	(Mg, Cl_2, Aq)	= 186 930	(Al_2, Cl_6, Aq)	= 451 770	Chlorid
	(Mg, O)	= 73 100 Di.[1]).			

Für die Calciumgruppe sind dem Verfasser keine Messungen bekannt.

Eisengruppe.

R =		Eisen[2]) Fe = 56	Zink[3]) Zn = 65,5	Mangan[4]) Mn = 55	Kobalt[5]) Co = 58,8	Nickel[6]) Ni = 58,8
Bildung d. festen Chloride aus den Elementen	(R, Cl_2)	82 050 Th. / 99 300 F.u.S.	97 210	111 900	76 480	74 530
	(R_2, Cl_6)	192 060	—	—	—	—
Sesquichlorid a. Protochlorid	(2 R Cl_2, Cl_2)	27 960	—	—	—	—
Bildung der Chloride aus wäss. Lösung	(R, Cl_2, Aq)	99 950 Th. / 102 060 A.	112 840 Th. / 112 520 A.	128 000	94 820	93 700
	(R_2, Cl_6, Aq)	255 420 Th. / 257 150 A.	—	—	—	—
	(2 R Cl_2 Aq, Cl_2)	55 520	—	—	—	—
Bildung der fest. Hydrate aus Metall, Sauerstoff u. Wasser	(R, O, H_2O)	68 280	82 680	94 770	63 400	60 840
	(R_2, O_3, 3 H_2O)	191 130	—	—	149 300	120 380

1) Ditte, Comptes Rendus Bd. 72, S. 765, und Bd. 73, S. 108.
2) Thomsen, Journ. f. prakt. Chemie. 2. Folge, Bd. 11, S. 429. — 3) Ebend. Bd. 11, — 4) Ebend. Bd. 11, S. 408. — 5) u. 6) Ebend. Bd. 14, S. 428. — 7) Ebend. Bd. 11, S 4
A. bedeutet Andrews, Pogg. Ann. 75, S. 244. F. u. S. bedeutet Favre und Silbe D. bedeutet Dulong, Pogg. Ann. Bd. 45, S. 461. Di. bedeutet Ditte.

R =	Eisen Fe = 56	Zink Zn = 65,5	Mangan Mn = 55	Kobalt Co = 58,8	Nickel Ni = 58,8	Cadmium Cd = 112
Oxyd (R, O)	—	86 670 Di. 85 430 Th. 85 860 A. 85 790 F. u. S. 84 800 D.	—	—	—	—
Super-hydrat (R, O_2, H_2O)	—	—	116 280	—	—	—

Zinngruppe.

Zinn[1]) Sn = 118			Gold[2]) Au = 196		
Bildung d. wasserfreien festen Chloride	(Sn, Cl_2)	80 790	Bildungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen	(Au, Cl_3)	22 820
	(Sn, Cl_4)	127 240		(Au, Br_3)	8850
				(Au, Cl)	5810
Bildg. d. Hydrate aus Metall, Sauerstoff und Wasser	(Sn, O, H_2O)	68 090		(Au, Br)	— 80
	(Sn, O_2, 2 H_2O)	133 490		(Au, J)	— 5520
			Goldoxydhydrat	(Au_2, O_3, H_2O)	—13 190
Krystall. Zinnchlorürhydrat	(Sn Cl_2, 2 H_2O)	5720	Bildung der gelösten neutralen Haloidverbdgn.	(Au, Cl_3, Aq)	27 270
				(Au, Br_3, Aq)	5090
Krystall. Kaliumzinnchlorid	(Sn Cl_4, 2 K Cl)	24 160	Bildung d. gelösten sauren Haloidverbindungen	(Au, Cl_3, H Cl Aq)	31 800
Wässerige Lösungen d. Chloride aus Metall, Chlor und Wasser	(Sn Cl_2, Aq)	350		(Au, Br, H Br Aq)	12 790
	(Sn Cl_4, Aq)	29 920			

[1]) Thomsen, Journ. f. prakt. Chemie. 2. Folge, Bd. 14, S. 438.
[2]) Thomsen, Journ. f. prakt. Chemie. 2. Folge. Bd. 13, S. 369.

Bleigruppe.

R =	Blei[1]) Pb = 207,0	Quecksilber[2]) Hg = 200,0	Silber[3]) Ag = 108,0	Kupfer[4]) Cu = 63,5	Thallium[5]) Tl = 204,0
Feste Anhydrite: Oxyd (R, O)	50 300	30 660	—	37 160	—
Oxydul (R_2, O)	—	42 200	5900	40 810	42 240
Chlorid (R, Cl_2)	82 770	63 160	—	51 630	—
Chlorür (R_2, Cl_2)	—	82 550	—	65 750	—
Bromid (R, Br_2)	64 450	50 550	—	—	—
Bromür (R_2, Br_2)	—	68 290	—	49 970	—
Jodid (R, J_2)	39 670	34 310	—	—	—
Jodür (R_2, J_2)	—	48 440	—	32 520	—
Chlorid (R, Cl)	—	—	29 380	—	48 580
Bromid (R, Br)	—	—	22 700	—	41 295
Jodid (R, J)	—	—	13 800	—	30 180
Bildung der Haloidsalze in wässeriger Lösung: (R, Cl_2, Aq)	75 970	59 860	—	62 710 Th. 59 000 R.	
(R, Br_2, Aq)	54 410	—	—	40 830 Th. 40 230 R.	
(R, J_2, Aq)	—	—	—	10 410 Th. 15 000 R.	
Oxydul als wässer. Lösung: (R, O, H Aq)	—	—	—	—	53 760
(R_2, O, Aq)	—	—	—	—	39 160
Bildung der Haloide in wässer. Lösung: (R, Cl, Aq)	—	—	—	—	38 480
(R, Cl_3, Aq)	—	—	—	—	89 000
(R, Br_3, Aq)	—	—	—	—	56 180
(R, J_3, Aq)	—	—	—	—	10 550
Oxydulhydrat (R_2, O, H_2O)	—	—	—	—	45 470
Sesquioxydhydrat (R_2, O_3, $3H_2O$)	—	—	—	—	86 010
Oxydhydrat (R, O H)	—	—	—	—	56 915
Hydratbildung (R_2O, H_2O)	—	—	—	—	3230

1) Thomsen, Journ. f. prakt. Chemie. 2. Folge, Bd. 12, S. 97.
2) Thomsen, Journ. f. prakt. Chemie. 2. Folge, Bd. 11, S. 283.
3) Thomsen, Journ. f. prakt. Chemie. 2. Folge, Bd. 12, S. 293.
4) Thomsen, Journ. f. prakt. Chemie. 2. Folge, Bd. 12, S. 285.
5) Thomsen, Journ. f. prakt. Chemie. 2. Folge, Bd. 12, S. 121.

Anmerkung. Die mit R. bezeichneten Zahlen rühren von Raoult her. Comptes rendus Bd. 59, S. 45.

Platingruppe.

Platin (Pt = 198) [1]			Palladium (Pd = 106) [2]		
	Reaction	Wärmetönung		Reaction	Wärmetönung
…n Chlorid u. …mid entspr. …serfreie Salze	(Pt, Cl_4, 2 K Cl)	89500	Bildg. d. Doppelchloride, des Jodürs u. der Hydrate der Oxyde	(Pd, Cl_4, 2 K Cl)	79060
	(Pt, Br_4, 2 K Br)	59260		(Pd, Cl_2, 2 K Cl)	52670
	(Pt, Cl_4, 2 Na Cl)	73720		(Pd, J_2, H_2O)	18180
	(Pt, Br_4, 2 Na Br)	46790		(Pd, O_2, 2 H_2O)	30430
…sserh. Platin, …triumchlorid …d -Bromid	(Pt, Cl_4, 2 Na Cl, 6 H_2O)	92890		(Pd, O, H_2O)	22710
	(Pt, Br_4, 2 Na Br, 6 H_2O)	65330	Bildg. d. Chlorpalladiumwasserstoffsäuren in wässer. Lösung	(Pd, Cl_4, 2 H Cl Aq)	72940 (?)
…n Chlorür u. …omür entspr. Salze	(Pt, Cl_2, 2 K Cl)	45170		(Pd, Cl_2, 2 H Cl Aq)	47920
	(Pt, Cl_2, 2 Am Cl)	42550		(Pd, O_2, 6 H Cl Aq)	52380 (?)
	(Pt, Br_2, 2 K Br)	32310		(Pd, O, 4 H Cl Aq)	37640
… diesen Reac- …nen kann 2 R …rch 2 H durch …K, 2 Na, 2 H_4 N, …, Mg etc. ohne …nderung der …ärmetöng. ver- …eten werden.	(Pt, Cl_4, 2 R Cl Aq)	84620	Lösung der Hydrate in Chlorwasserstoffsäure	(Pd O_4 H_4, 6 H Cl Aq)	21950 (?)
	(Pt, Br_4, 2 R Br Aq)	57160		(Pd O_2 H_2, 4 H Cl Aq)	14930
	(Pt, Cl_2, 2 R Cl Aq)	41830			
	(Pt, Br_2, 2 R Br Aq)	31840			
	(Pt, O_2, 6 H Cl Aq)	64060			
	(Pt, O_2, 6 H Br Aq)	80360			
	(Pt, O, 4 H Cl Aq)	31550			
	(Pt, O, 4 H Br Aq)	43440			

Für die Schwefelverbindungen der Metalle hat der Verfasser Zahlen nicht finden können.

c. Neutralisation von Säuren und Basen.

Die als Neutralisationswärme angegebene Anzahl von Wärmeeinheiten bezieht sich auf 1 Molecül Schwefelsäurehydrat oder ein diesem Molecül äquivalentes Gewicht der anderen Säuren oder der Basen, so dass in den Formeln ein Molecül der zweibasischen, aber zwei Molecüle der einbasischen Säuren auftreten. Die Neutralisationsphänomene beziehen sich alle auf verdünnte wässerige Lösungen und die normale Concentration ist diejenige, dass jedem Molecül Schwefelsäurehydrat oder ihrem Aequivalent einer anderen Säure oder Basis 400 Molecül Wasser als Lösungsmittel

[1] J. Thomsen, Journ. f. prakt. Chemie. 2. Folge, Bd. 15, S. 453.
[2] Ebend. Bd. 15, S. 462.

entsprechen, so dass für jedes Molecül gebildetes Salz, welches z. B. dem Kaliumsulphat äquivalent ist, 800 Molecül Wasser in Reaction treten. Nur in einzelnen Fällen, so z. B. beim Strontian- und Kalkwasser, ist wegen der Schwerlöslichkeit dieser Oxyde die angewendete Wassermenge grösser.

Die nachfolgende Tafel enthält unmittelbar die sich bei der Neutralisation bildende Wärmemenge; bildet sich ein unlösliches Salz, so ist also die Wärmemenge die Summe aus der Neutralisationswärme und derjenigen Wärme, die durch das Festwerden des Niederschlages frei wird.

Basis R	Schwefelsäure ($R, H_2SO_4 Aq$)	Chlorwasserstoffsäure ($R, 2 HCl Aq$)	Salpetersäure ($R, 2 HNO_3 Aq$)	Essigsäure ($R, 2 C_2H_4O_2 Aq$)
$2 LiHO Aq$ . . .	31290	27700	—	—
$2 NaHO Aq$ . . .	31380 33160 A. 31620 F. u. S.	27490 29490 A. 30260 F. u. S.	27360 28860 A. 30570 F. u. S.	26370 28000 A. 27200 F. u. S.
$2 KaHO Aq$ . . .	31290 33400 A. 32160 F. u. S.	27500 29880 A. 31330 F. u. S.	27540 29600 A. 31020 F. u. S.	26430 27600 A. 27950 F. u. S.
$2 TlHO Aq$ . . .	31130	44340* [1])	—	—
$2 NAe_4HO Aq$ [2])	31010	—	—	—
$BaH_2O_2 Aq$ . . .	36900* [1])	27780	28260	26900
$SrH_2O_2 Aq$ . . .	30710	27630	—	—
$CaH_2O_2 Aq$ . . .	31140	27900	—	—
$MgH_2O_2 Aq$ . . .	31220	27690	27520	26400
$2 NH_3 Aq$	28150 29420 A. 29380 F. u. S.	24540 23830 A. 27170 F. u. S.	24640 25370 A. 27350 F. u. S.	23500 24630 A. 25300 F. u. S.

1) In den mit * bezeichneten Fällen ist auf dieser und der folgenden Seite das gebildete Salz schwer- oder unlöslich, und es ist daher die hier stehende Zahl gleich der Neutralisationswärme plus einem Theil oder der ganzen Präcipitationswärme.

2) Ae bedeutet Aethyl = C_4H_5.

Anmerkung. F. u. S. bedeutet Favre u. Silbermann, Ann. de chim. et phys., 3. Serie. Bd. 37, S. 419. A. bezeichnet die neueren Bestimmungen von Andrews, letzterer theilt Pogg. Ann. Bd. 143, S. 101 bis 113 auch noch Zahlen mit für

	Kali	Ammoniak
Oxalsäure:	30250	26080
Weinsäure:	27020	23490.

Sämmtliche Zahlen, die nicht mit besonderen Buchstaben versehen sind, rühren von J. Thomsen her und sind der Zusammenstellung in Ber. der Deutschen chem. Ges. Bd. 4, S. 588 entlehnt. Weitere Zahlwerthe von Thomsen über diese Verhältnisse findet man noch unter dem Titel: Thermochemische Untersuchungen in: Pogg. Ann. Bd. 138, S. 65, 201 u. 497, Bd. 139, S. 193, Bd. 140, S. 88 u. 497, Bd. 14[illegible] S. 354, S. 497.

Basis R	Schwefelsäure (R, H_2SO_4Aq)	Chlorwasserstoffsäure ($R, 2HClAq$)	Salpetersäure ($R, 2HNO_3Aq$)	Essigsäure ($R, 2C_2H_4O_2Aq$)
$2NAe_3Aq$ . . .	28340	25040	—	—
MnH_2O_2	26480	22950	—	—
NiH_2O_2	26110	22580	—	—
CoH_2O_2	24670	21140	—	—
FeH_2O_2	24920	21390	—	—
CdH_2O_2	23820	20290	20320	—
ZnH_2O_2	23410	19880	19830 *	18030
CuH_2O_2	18440	14910	14890	12820
PbH_2O_2	21060 *	14360 *	15340	13120
CuO	18800	15270	15270	13180
HgO	—	19420.	—	—
PbO	23500 *	16790 *	17770	15460
Ag_2O	14490	42380 *	10880	—
$^2/_3 AlH_3O_3$ . . .	20990	18640	—	—
$^2/_3 BeH_3O_3$ . . .	16100	13640	—	—
$^2/_3 CrH_3O_3$ . . .	16440	13730	—	—
$^2/_3 AuH_3O_3$ . . .	—	13680	—	—
$^2/_3 FeH_3O_3$ . . .	11250	11150	11200	7990

R	Unterschwefelsäure ($R, H_2S_2O_6Aq$)	Aetherschwefelsäure ($R, 2HC_2H_5.SO_4Aq$)	Chlorsäure ($R, 2HClO_3Aq$)	Unterphosphorige Säure ($R, 2H.PH_2O_2Aq$)	Schwefelwasserstoffsäure ($R, 2SH_2Aq$)
aHO Aq	27070	26930	27520	30320	15480
H_3Aq . .	—	—	—	—	12390
H_2O_2Aq .	27760	27560	28050	30920	15750
H_2O_2 . .	27540	27650 *	—	—	—
H_2O_2 . .	21200 *	21120	—	—	—
H_2O_2 . .	20360	15250 *	—	—	—
H_2O_2 . .	14970 *	14840	15550	—	—
FeH_3O_3 .	—	—	11750	—	—

Anmerkung. Berthelot giebt in der Abhandlung: Etudes et expériences sur les sulfures mptes rendus Bd. 78, S. 1176 und S. 1252 mehrere hierher gehörige Zahlwerthe; die wichtigsten

Auch nachfolgende Tabelle der Neutralisationswärmen der normalen Natronsalze gilt für sehr verdünnte Lösungen beider Bestandtheile.

Namen der Säuren	Formel	Verbindungswärme (2 Na H O Aq, Q Aq)
Fluorwasserstoffsäure	$2H.Fl$	32540
Schwefelsäure . . .	$H_2.SO_4$	31380[1])
Selensäure	$H_2.SeO_4$	30390
Unterphosphorige S.	$2H.PH_2O_2$	30320
Schweflige Säure . .	$H_2.SO_3$	28970
Metaphosphorsäure .	$2H.PO_3$	28750
Phosphorige Säure .	$H_2.PHO_3$	28370
Oxalsäure	$H_2.C_2O_4$	28280 30060 A. 31500 F. u. S.

theilen wir im Nachstehenden mit. Dieselben zeigen mit den Thomsen'schen vergl[illegible] befriedigende Uebereinstimmung.

Basis R	Schwefelsäure (R, H_2SO_4Aq)	Chlorwasserstoffsäure ($R, 2HClAq$)	Salpetersäure ($R, 2HNO_3Aq$)	Essigsäure ($R, 2C_2H_4O_2Aq$)	Schwef[illegible] sto[illegible] (R, 2 H[illegible]
$2NaHOAq$	31700	27400	27400	26600	154[illegible]
$2NH_3Aq$	29000	24900	25000	24000	124[illegible]
BaH_2O_2Aq	36800 *	27700	27800	27000	15[illegible]
MnH_2O_2 . †	27000	23600	—	22000	204[illegible]
FeH_2O_2 . †	25000	21400	—	19800	29[illegible]
ZnH_2O_2 . †	23400	19600	19600	15700	384[illegible]
PbO . . . †	21400*	15400	15400	13200	532[illegible]
CuO . . . †	18400 *	15000	15000	12400	632[illegible]
HgO . . . †	—	18900	—	—	734[illegible]
Ag_2O . . . †	—	—	10400	—	116[illegible]

Die mit dem Zeichen † versehenen Basen wurden als Niederschläge verwendet.

[1]) Bestimmungen von Andrews, Favre und Silbermann für diese Grössen sehe ma[illegible] vorhergehenden Tabelle.

Namen der Säuren	Formel	Verbindungswärme (2 Na H O Aq, Q Aq)
Chlorwasserstoffsäure	2 H . Cl	27480 [1])
Bromwasserstoffsäure	2 H . Br	27500
Jodwasserstoffsäure .	2 H . J	27350
Chlorsäure	$2 H . Cl O_3$	27520
Salpetersäure . . .	$2 H . N O_3$	27360 [1])
Unterschwefelsäure .	$H_2 . S_2 O_6$	27070
Selenige Säure . . .	$H_2 . Se O_3$	27020
Chlorplatinsäure . .	$H_2 . Pd Cl_6$	27220
Fluorsiliciumsäure .	$H_2 . Si Fl_6$	26620
Aetherschwefelsäure	$2 H . C_2 H_5 S O_4$	26930
Ameisensäure . . .	$2 H . C H O_2$	26400
Essigsäure	$2 H . C_2 H_3 O_2$	26310
Propionsäure [2]) . . .	$2 C_3 H_6 O_2$	26800
Buttersäure [3]) . . .	$2 C_4 H_8 O_2$	28600 L. / 27320 B.
Isobuttersäure [3]) . .	$2 CH(C_3H)_2CO_2H$	28600
Valeriansäure [3]) . .	$2 C_5 H_{10} O_2$	28900
Paraphosphorsäure .	$1/2 H_4 . P_2 O_7$	26370
Orthophosphorsäure .	$H_2 . P H O_4$	27080
Orthoarsensäure . .	$H_2 . As H O_4$	27580
Citronensäure . . .	$2/3 H_3 . C_6 H_5 O_7$	25470
Weinsäure	$H_2 . C_4 H_4 O_6$	25310 / 26800 A. / 27300 F. u. S.
Bernsteinsäure . . .	$H_2 . C_4 H_4 O_4$	24160
Chromsäure	$H_2 . Cr O_4$	24720
Kohlensäure	$H_2 . C O_3$	20180
Borsäure	$H_2 . B_2 O_4$	20010
Unterchlorige Säure	2 H . Cl O	19370
Schwefelwasserstoffs.	2 H . S H	15480
Cyanwasserstoffsäure	2 H . Cy	5530
Zinnsäure	$1/2 H_4 . Sn O_4$	4780
Kieselsäure	$1/2 H_4 . Si O_4$	2710

1) Bestimmungen von Andrews, Favre und Silbermann für diese Grössen sehe man auf S. 302.

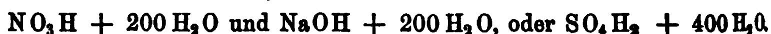
2) Man sehe Berthelot, Comptes rendus Bd. 80, S. 592.

3) Man sehe Louguinine, Comptes rendus Bd. 80, S. 568.

Nur an ganz wenigen Stellen haben wir die von Favre und Silbermann bestimmten Neutralisationswärmen mit daneben gestellt, da die Zahlen oft um 10 und mehr Procent differiren und meist zu hoch sind. Nicht blos Thomsen, sondern auch Andrews haben wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass die Zahlen dieser französischen Forscher, zumal aber diejenigen, welche mit dem Quecksilbercalorimeter erhalten worden sind, nur mit grosser Vorsicht benutzt werden dürfen. Die Differenzen zwischen den von Thomsen gegebenen Werthen und den gelegentlich beigestellten Zahlen von Andrews dürften vielleicht als Maass der Zuverlässigkeit der absoluten Werthe derartiger Beobachtungen angesehen werden.

Neuere Zahlen, welche von Favre[1]) gegeben worden sind, stimmen mit denjenigen von Thomsen fast vollkommen überein.

Um den Charakter einer Säure festzustellen, sind wenigstens drei Bestimmungen nothwendig, nämlich die Reaction bei äquivalenten Mengen und diejenigen bei einem Ueberschuss der Säuren und bei Ueberschuss von Basis. Eine sehr vollständige derartige Untersuchung über die Neutralisation wässeriger Säurelösungen mit einer wässerigen Lösung von Natronhydrat ist von J. Thomsen über ungefähr 30 Säuren auf Grund von nahezu 1000 calorischen Versuchen angestellt worden. Wir theilen im Folgenden eine Uebersicht mit, welche Thomsen[2]) selbst gegeben hat. Die Concentration der Natronlösungen und der Säuren ist für die Mehrzahl der Bestimmungen 200 Molecüle Wasser für jedes Molecül Basis und Säure, z. B.:



$$NO_3H + 200\,H_2O \text{ und } NaOH + 200\,H_2O, \text{ oder } SO_4H_2 + 400\,H_2O.$$

Die Reaction der Säure auf die Basis wird durch die beiden Formeln:



$$(\alpha\,NaOH\,A\,Q\,Aq) \text{ und } (NaOH\,Aq,\ \alpha\,Q\,Aq)$$

ausgedrückt, je nachdem es sich um die Reaction eines Molecüles der Säure Q auf α Molecüle Basis, oder im zweiten Falle um die Einwirkung eines Molecüles Basis auf α Molecüle der Säure Q handelte.

Die letzten beiden Zahlen der Wärmemenge sind weggelassen, so dass die mitgetheilten Grössen Hunderte von Calorien bedeuten.

Nachstehende Tabelle zeigt die Resultate:

---

[1]) Favre, Recherches thermiques sur les mélanges. Comptes rendus Bd. 50, S. 1150; Bd. 51, S. 316; Bd. 59, S. 780; Bd. 64, S. 1231; und besonders: Bd. 73, S. 717.

[2]) Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 3, S. 187 bis 192 (1870).

(α NaOH Aq, Q Aq.)

	Q = 1 Molecül	α oder die Anzahl Molecüle Natronhydrat					
		1/2	1	2	3	4	6
Einbasische Säuren	Chlorwasserstoff	68,5	137	137	—	—	—
	Bromwasserstoff	68,5	137	137	—	—	—
	Jodwasserstoff	68	137	137	—	—	—
	Schwefelwasserstoff [1]	39	77	78	—	—	—
	Fluorwasserstoff	80	163	163	—	—	—
	Cyanwasserstoff	14	28	27	—	—	—
	Salpetersäure	68	137	137	—	—	—
	Unterphosphorige Säure	77	152	153	—	—	—
	Metaphosphorsäure	71	144	[2]	—	—	—
	Ameisensäure	—	132	—	—	—	—
	Essigsäure	66	132	132	—	—	—
Zweibasische Säuren	Fluorsilicium-Wasserstoffsäure	—	133	266	—	[3]	—
	Schwefelsäure	71	146	310	—	310	—
	Selensäure	—	148	304	—	304	—
	Schweflige Säure	—	159	290	—	293	—
	Selenige Säure	—	148	270	—	275	—
	Unterschwefelsäure	—	—	271	—	—	—
	Chromsäure	—	131	247	—	252	—
	Phosphorige Säure	74	148	284	289	—	—
	Kohlensäure [4]	—	110	202	—	206	—
	Borsäure	64	111	200	205	—	206
	Kieselsäure	32	43	52	—	54	—
	Zinnsäure	—	—	—	—	96	—
	Oxalsäure	69	138	283	—	285	—
	Bernsteinsäure	—	124	242	—	244	—
	Weinsäure	—	124	253	258	—	—
Dreibasische Säuren	Citronensäure [5]	—	124	250	382	—	416
	Ortho-Phosphorsäure [6]	73	148	271	340	—	353
	Arsensäure	74	150	276	359	—	374
Vierbasische Säure	Para-Phosphorsäure	—	144	286	—	527	545

[1]) Die Zahlen gelten für die Reaction der Schwefelwasserstoffsäure in wässeriger Lösung ebenso wie bei anderen Säuren.
[2]) Diese Zahl entfernt sich nicht sehr von 144, aber lässt sich nicht genau bestimmen wegen der leichten Zersetzbarkeit der Metaphosphorsäure (s. die Originalabh. in Pogg. Ann.).
[3]) Diese Zahl lässt sich nicht benutzen, weil die Säure durch den Ueberschuss des Alkalis zersetzt wird.
[4]) Die Zahlen gelten für Kohlensäurewasser (siehe die Originalabhandlung, Pogg. Ann. Bd. 140, S. 513).
[5]) Ueber Citronensäure sehe man die ausführliche Arbeit von Berthelot und Louguinine, Comptes rendus Bd. 81, S. 908.
[6]) Man sehe auch Berthelot u. Louguinine, Compt. rend. Bd. 81, S. 1011 u. 1073.



	Q = 1 Molecül Säurehydrat	α oder die Anzahl der Säuremolecüle: 2	1	1/2	1/3	1/4	1/6
Einbasische Säuren	Chlorwasserstoff	137	137	68,5	—	—	—
	Bromwasserstoff	137	137	68,5	—	—	—
	Jodwasserstoff	136	137	68,5	—	—	—
	Schwefelwasserstoff[1]	77	77	39	—	—	—
	Fluorwasserstoff	160	163	82	—	—	—
	Cyanwasserstoff	28	28	14	—	—	—
	Salpetersäure	136	137	68	—	—	—
	Unterphosphorige Säure	154	152	76	—	—	—
	Metaphosphorsäure	142	144	[2]	—	—	—
	Ameisensäure	—	132	—	—	—	—
	Essigsäure	132	132	66	—	—	—
Zweibasische Säuren	Fluorsilicium-Wasserstoffsäure	—	133	133	[3]	—	—
	Schwefelsäure	142	146	155	—	78	—
	Selensäure	—	148	152	—	76	—
	Schweflige Säure	—	159	145	—	73	—
	Selenige Säure	—	148	135	—	69	—
	Unterschwefelsäure	—	—	135	—	—	—
	Chromsäure	—	131	124	—	63	—
	Phosphorige Säure	149	148	142	96	—	—
	Kohlensäure[4]	—	110	101	—	51	—
	Borsäure	129	111	100	68	—	34
	Kieselsäure	65	43	26	—	13,5	—
	Zinnsäure	—	—	—	—	24	—
	Oxalsäure	138	138	141	—	71	—
	Bernsteinsäure	—	124	121	—	61	—
	Weinsäure	—	124	127	86	—	—
Dreibasische Säuren	Citronensäure	—	124	125	127	—	69
	Ortho-Phosphorsäure	147	148	135	113	—	59
	Arsensäure	147	150	138	120	—	63
Vierbasische Säure	Para-Phosphorsäure	—	144	143	—	132	91

[1]) Gültig für die Säuren in wässeriger Lösung.
[2]) Lässt sich nicht mit Genauigkeit bestimmen, siehe die Notiz zur vorhergehenden Tabelle.
[3]) Die Säure wird durch den Ueberschuss der Basis zersetzt.
[4]) Gültig für die Säure in wässeriger Lösung.

d. Lösungen in Wasser.

Auch über die Auflösung verschiedener Substanzen hat J. Thomsen eine grosse Zahl von Messungen angestellt. Diese Resultate beziehen sich ebenfalls, wie alle vorhergehenden, auf eine Temperatur von 18° C. und auf die Auflösung eines Molecüles des betreffenden Stoffes in der nebenbei angegebenen Anzahl von Molecülen Wasser[1]).

Stoff	Formel	Wassermenge in Molecülen	Wärmetönung pro Molecül des Stoffes
1. Kryst. Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.			
Chlorlithium	$LiCl$	600	+ 8440 c
Chlornatrium	$NaCl$	200	— 1180
Chlorkalium	KCl	200	— 4440
		100	— 4410
Chlorammonium	$AmCl$	200	— 3880
Chlormagnesium	$MgCl_2$	800	+ 35 920
Aluminiumchlorid	Al_2Cl_6	800	+ 153 690
Quecksilberchlorid	$HgCl_2$	5400	— 53000
Chlorblei	$PbCl_2$	64 000	— 6796
Thalliumchlorür	$TlCl$	50 000	— 10 100
Kupferchlorid	$CuCl_2$	10 000	+ 11 080
Zinnchlorür	$SnCl_2$	800	+ 350
Zinnchlorid	$SnCl_4$	?	+ 29 920
Krystallisirtes Zinnchlorid	$SnCl_2 + 2 H_2O$	900	— 5370
Chlorbaryum	$BaCl_2 + 2 H_2O$	400	— 4930
Bromnatrium	$NaBr$	200	— 150
Bromkalium	KBr	200	— 5080
Bromammonium	$AmBr$	200	— 4380
Bromblei	$PbBr_2$	10 000	— 10 040
Jodnatrium	NaJ	200	+ 1220
Jodkalium	KJ	200	— 5110
Jodammonium	AmJ	200	— 3550
Goldchlorid	$AuCl_3$	150 000	+ 4450
Goldbromid	$AuBr_3$	36 000	— 3760
Wasserstoffgoldbromid	$AuBr_4H + 5 H_2O$	18 000	— 1140
Eisenchlorür	$FeCl_2$	8000	+ 17 900

[1]) Die Zusammenstellung ist vorzugsweise entnommen dem Aufsatze J. Thomsen's: Untersuchung über die Wärmetönung beim Auflösen verschiedener fester, flüssiger und luftförmiger Körper in Wasser. Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 6, S. 710 bis 717. Andere Zahlen sind aus neueren Arbeiten desselben Verfassers ergänzungsweise zugefügt.

Stoff	Formel	Wassermenge in Molecülen	Wärmetönung pro Molecül des Stoffs
Eisenchlorid	Fe_2Cl_6	30000	+ 63360
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	5500	+ 15630
Cadmiumchlorid	$CdCl_2$	7200	+ 3010
Cobaltchlorür	$CoCl_2$	10000	+ 18340
Nickelchlorür	$NiCl_2$	10000	+ 19170
Manganchlorür	$MnCl_2$	8000	+ 16010
Kalium-Zinnchlorid	$SnCl_6K_2$	800	— 3380
Kaliumquecksilberbromid	$HgBr_4K_2$	12000	— 9750
Kaliumplatinchlorür	$PtCl_4K_2$	650	— 12220
Kaliumplatinchlorid	$PtCl_6K_2$	100000	— 13760
Kaliumplatinbromür	$PtBr_4K_2$	750	— 10630
Kaliumplatinbromid	$PtBr_6K_2$	150	— 12260
Ammoniumplatinchlorür	$PtCl_4Am_2$	600	— 8480
Natriumplatinchlorid	$PtCl_6Na_2$	900	+ 8540
	$PtCl_6Na_2 + 6H_2O$	600	— 16630
Natriumplatinbromid	$PtBr_6Na_2$	600	+ 9960
	$PtBr_6Na_2 + 6H_2O$	600	— 8550
Kaliumpalladiumchlorür	$PdCl_4K_2$	600	— 13630
Kaliumpalladiumchlorid	$PdCl_6K_2$	?	— 15000?

2. Flüssige Chlorverbindungen und Brom.

Stoff	Formel	Wassermenge in Molecülen	Wärmetönung pro Molecül des Stoffs
Zinnchlorid	$SnCl_4$	300	+ 29920c
Titanchlorid	$TiCl_4$	1600	+ 57870
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	3000	+ 69260
Phosphorchlorür	PCl_3	1000	+ 65140
Brom	Br_2	600	+ 1080

3. Salpetersaure Salze.

Stoff	Formel	Wassermenge in Molecülen	Wärmetönung pro Molecül des Stoffs
Salpeters. Natron	$NaNO_3$	200	— 5060c
„ Kali	KNO_3	200	— 8520
„ Ammonium	$AmNO_3$	200	— 6320
		100	— 6160
„ Silberoxyd	$AgNO_3$	200	— 5440
„ Baryt	BaN_2O_6	400	— 9400
„ Strontian	SrN_2O_6	400	— 4620
„ Bleioxyd	PbN_2O_6	400	— 7600
„ Thalliumoxyd	$TlNO_3$	300	— 9970

Stoff	Formel	Wassermenge in Molecülen	Wärmetönung pro Molecül des Stoffes	
4. Schwefelsaure Salze.				
Schwefels. Natron	$Na_2SO_4 + 10 H_2O$	600	— 18810 c	
		400	— 18760	
		200	— 18550	
		100	— 18130	
		50	— 17460	
Natron	Na_2SO_4	400	— 60	
Kali	K_2SO_4	400	— 6380	
Ammoniak . . .	Am_2SO_4	400	— 2370	
		200	— 2330	
Thalliumoxyd . .	Tl_2SO_4	900	— 8600	
Baryt	$BaSO_4$	—	— 5580	vgl. Pogg. Ann. Bd. 143, S. 399.
Strontian . . .	$SrSO_4$	—	0	
Magnesia . . .	$MgSO_4 + 7 H_2O$	400	— 3910	
Zinkoxyd . . .	$ZnSO_4 + 7 H_2O$	400	— 4240	
Eisenoxydul . .	$FeSO_4 + 7 H_2O$	400	— 4510	
Manganoxydul .	$MnSO_4 + 5 H_2O$	400	+ 40	
	$MnSO_4 + 4 H_2O$	400	+ 1770	
Kupferoxyd . .	$CuSO_4 + 5 H_2O$	400	— 2750	
	$CuSO_4 + H_2O$	400	+ 8720	
Silberoxyd . . .	$AgSO_4$	?	— 4480	
Nickeloxyd . . .	$NiSO_4 + 7 H_2O$	800	— 4250	
Cobaltoxyd . . .	$CoSO_4 + 7 H_2O$	800	— 3570	
Cadmiumoxyd .	$CdSO_4\ {}^8/_3 H_2O$	400	+ 2540	
Yttererde . . .	$YSO_4 + {}^8/_3 H_2O$	400	+ 3560	
Lanthanoxyd . .	$LaSO_4 + 3 H_2O$	400	+ 1500 c	approxim.
Beryllerde . . .	$BeSO_4 + 4 H_2O$	400	+ 1100	
Thonerde-Kali .	$K_2SO_4 + Al_2S_3O_{12} + 24 H_2O$	2400	— 20240	
Chromoxyd-Kali .	$K_2SO_4 + Cr_2S_3O_{12} + 24 H_2O$	1600	— 22300	
5. Essigsaure Salze.				
Natron	$NaC_2H_3O_2 + 3 H_2O$	400	— 4810 c	
Baryt	$Ba(C_2H_3O_2)_2 + 3 H_2O$	800	— 1070	
Bleioxyd	$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3 H_2O$	800	— 6140	

Stoff	Formel	Wassermenge in Molecülen	Wärmetönung pr. Molecül des Stoffes	
Essigs. Kupferoxyd	$Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$	400	+ 160	
„ Erbiumoxyd	$Er(C_2H_3O_2)_2 + {}^8/_3 H_2O$	1000	+ 450	

6. Kalisalze.

Kaliumhydroxyd	KHO	260	+ 12460c	B.
Chlorkalium	KCl	200	— 4440	
Bromkalium	KBr	200	— 5080	
Jodkalium	KJ	200	— 5110	
Chlorsaures Kali	$KClO_3$	400	— 10040	
Salpetersaures Kali	KNO_3	200	— 8520	
Unterschwefelsaures Kali .	$K_2S_2O_6$	500	— 12990	
Schwefelsaures Kali . . .	K_2SO_4	400	— 6380	
Chromsaures Kali	$K_2Cr_2O_7$	800	— 17030	
Uebermangansaures Kali .	$K_2Mn_2O_8$	1200	— 19180	
Oxalsaures Kali	$K_2C_2O_4 + H_2O$	800	— 7410	
Kohlens. Kali, kryst. . . .	$K_2CO_3 + 1^1/_2 H_2O$	180	— 122	B. [illegible] + [illegible]

7. Natronsalze.

Natriumhydroxyd	$NaHO$	150	+ 9780c	B.
Chlornatrium	$NaCl$	200	— 1180	
Bromnatrium	$NaBr$	200	— 150	
Jodnatrium	NaJ	200	+ 1220	
Salpetersaures Natron . . .	$NaNO_3$	200	— 5060	
Schwefelsaures „ . .	$Na_2SO_4 + 10 H_2O$	400	— 18760	
	Na_2SO_4	400	— 60	
Unterschwefligs. „ . . .	$Na_2S_2O_3 + 5 H_2O$	400	— 11370	
Kohlensaures „ . . .	$Na_2C_2O_3 + 10 H_2O$	800	— 16490	
Phosphorsaures „ . . .	$Na_2HPO_4 + 12 H_2O$	800	— 22920	
Phosphors. Ammon.-Natron .	$NaAmHPO_4 + 4 H_2O$	800	— 10750	
Pyrophosphorsaures „ .	$Na_4P_2O_7 + 10 H_2O$	1600	— 12060	
Borsaures Natron	$Na_2B_4O_7 + 10 H_2O$	2500	— 25860	
Essigsaures „	$NaC_2H_3O_2 + 3 H_2O$	400	— 4810	
Buttersaures „	$NaC_4H_7O_6 + 3 H_2O$	5,2	+ 3440	B.

[1]) Man sehe Berthelot, Sur quelques problèmes de mécanique moléculaire. Compt. rend, Bd. 80, S. 512.

Stoff	Formel	Wassermenge in Molecülen	Wärmetönung pr. Molecül des Stoffes	
	8. Barytsalze.			
..yumoxyd	BaO	?	+ 27780 c	B. Bildung conc. Lös.
„	„	?	+ 28120	B. Bildung verd. Lös.
..yumhydroxyd	BaH_2O_2	?	+ 10260	B. Bildung conc. Lös.
..gl. mit 9 Krystallwasser	$BaH_2O_2 + 9H_2O$	?	— 14060	B. Bildung conc. Lös.
..orbaryum	$BaCl_2 + 2H_2O$	400	— 4930	
..etersaurer Baryt ...	BaN_2O_6	400	— 9400	
..orsaurer Baryt	$BaCl_2O_6 + H_2O$	600	— 11240	
..erschwefels. Baryt ..	$BaS_2O_6 + 2H_2O$	400	— 6930	
..herschwefels. „ ..	$Ba(C_2H_5 . SO_4)_2 + 2H_2O$	800	— 4970	
..igsaurer Baryt	$Ba(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$	800	— 1070	
..erphosphorigs. Baryt ..	$Ba(PH_2O_2)_2 + H_2O$	800	+ 290	
	9. Andere alkalische Erden.			
..ciumoxyd	CaO	?	+ 18100 c	B. Bildung conc. Lös.
„	„	?	+ 19000	B. Bildung verd. Lös.
..ciumhydroxyd	CaH_2O_2	?	+ 3000	B. Bildung conc. Lös.
..ontiumoxyd	SrO	?	+ 26800	B. Bildung conc. Lös.
„	„	?	+ 26800	B. Bildung verd. Lös.
..ontiumhydroxyd	SrH_2O_2	?	+ 9640	B. Bildung conc. Lös.
..gl. mit 9 Krystallwasser	$SrH_2O_2 + 9H_2O$	?	— 15080	B. Bildung conc. Lös.

Anmerkung. Die von Berthelot herrührenden Zahlen sind der Abhandlung entlehnt: Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre l'eau, l'ammoniaque et les terres alcalines etc. Compt. rend. Bd. 76, S. 1106 und Ann. de chim. et de phys. 5. Serie. Bd. 4, S. 445.

Stoff	Formel	Wassermenge in Molecülen	Wärmetönung pr. Molecül des Stoffes	
	10. Krystallisirte Säuren.			
Selenige Säure	$Se O_2$	400	— 920c	
Jodsäure	$J O_3 H$	200	— 2170	
Ueberjodsäure	$J O_6 H_5$	240	— 1380	
Phosphorige Säure	$P O_3 H_3$	400	0	sp
Borsäure	$B_2 O_3 + 3 H_2 O$	800	— 10780	
Oxalsäure	$C_2 H_2 O_4 + 2 H_2 O$	500	— 8560	
Bernsteinsäure	$C_4 H_6 O_5$	400	— 6680	
Weinsäure	$C_4 H_6 H_5$	400	— 3600	
Citronensäure	$C_6 H_8 O_7 + H_2 O$	400	— 6430	
	11. Flüssige Säuren.			
Schweflige Säure (condens.)	$S O_2$	300	+ 1500c	
Schwefelsäure, Anhydrid	$S O_3$	1600	+ 39170	
„ 1. Hydrat	$\frac{1}{2} (S_2 O_7 H_2)$	1600	+ 26900	
„ 2. „	$S O_4 H_2$	1600	+ 17850	
			+ 15600	H
			+ 17600	F.
„ 3. „	$S O_4 H_2 + H_2 O$	1600	+ 11580	
„ mit 100 $H_2 O$	$S O_4 H_2 + 99 H_2 O$	1600	+ 1000	
Salpetersäurehydrat	$N O_3 H$	20	+ 7510	
		520	+ 7580	
Wasserhalt. Salpetersäure	$N O_3 H + H_2 O$	320	+ 4280	
	$N O_3 H + 2 H_2 O$	320	+ 2740	
	$N O_3 H + 3 H_2 O$	320	+ 1830	
Chlorwasserstoffsäure	$Cl H + H_2 O$	100	+ 11680	hyp
	$Cl H + 3 H_2 O$	100	+ 3820	
	$Cl H + 50 H_2 O$	100	+ 115	
Essigsäurehydrat	$C_2 H_4 O_2$	100	+ 150	
		53	+ 440	B.[1]
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	200	+ 510	B.[1]

[1]) Berthelot und Louguinine, Recherches thermochimiques sur les corps formés par double décomposition. Compt. rend. Bd. 69, S. 628.

Stoff	Formel	Wärmemenge in Molecülen	Wärmetönung pr. Molecül des Stoffes	
		12. Gasförmige Körper.		
er[1])	Cl_2	1000	+ 4870 c	
wefelwasserstoff	H_2S	900	+ 4750	
lensäure	CO_2	1500	+ 5880	
weflige Säure	SO_2	250	+ 7690	
tersalpetersäure	NO_2	300	+ 7750	
			+ 8435	
moniak	H_3N	200	+ 8820	B.
			+ 8740	F. und S.
orwasserstoff	HCl	300	+ 17310	
			+ 17430	B. [2])
mwasserstoff	HBr	400	+ 19940	
			+ 21150	B. [2])
wasserstoff	HJ	500	+ 19210	
			+ 19570	B. [2])

Für viele Substanzen hat J. Thomsen auch Versuche mit Lösung in verschiedenen Wassermengen angestellt. Wir lassen die wichtigsten Resultate auch hier folgen:

Bei Mischung einer Lösung, welche aus einem Molecül schwefelsaures Natrium auf 50 Molecüle Wasser bestand, mit a Molecülen Wasser ergab sich:

---

[1]) Berthelot findet in seiner Abhandlung: Recherches sur le chlore et sur ses composés. Compt. rend. Bd. 76, S. 1514, dass das Chlor bei seiner Lösung in Wasser zwei Lösungswärmen besitzen könne, nämlich für Cl_2 sowohl 3580 Cal., als auch 6820, und schliesst daraus, dass es bei thermochemischen Arbeiten überhaupt unzulässig sei, mit Chlorwasser zu operiren, da häufig das Wasser vom Chlor bei chemischen Processen angegriffen werde. Einige Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Metallchlorür scheinen dies zu bestätigen. Die Ursache soll in der Bildung von Sauerstoffsäuren des Chlors zu suchen sein.

[2]) Berthelot und Louguinine, Recherches thermochimiques sur les corps formés par double décomposition. Compt. rend. Bd. 69, S. 628.

α	$Na_2SO_4 . 50 H_2O, \alpha H_2O$
50	— 670
100	— 1090
350	— 1300
550	— 1350

Für die Auflösung von einem Molecül Schwefelsäurehydrat in α Molecülen Wasser fand Thomsen neuerdings [1]):

α	$(SO_4H_2, \alpha H_2O)$		
	Formel	Versuch	Differenz
1	6288 c	6272 c	— 16 c
2	9320	9364	+ 44
3	11104	11108	+ 4
5	13112	13082	— 30
9	14910	14940	+ 30
19	16388	16248	— 140
49	17336	16676	— 660
99	17662	16850	— 812
199	17828	17056	— 772
399	17912	17304	— 608
799	17956	17632	— 324
1599	17980	17848	— 132
∞	17994	—	—

Die Formel, welche aus den Versuchen abgeleitet worden ist und die Resultate bis zu einer Mischung mit 10 Molecülen Wasser ziemlich gut darstellt, lautet:

$$Q_\alpha = \frac{\alpha}{\alpha + 1,8615} \cdot 17994 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 6)$$

---

1) J. Thomsen, Ueber die Wärmeentwickelung bei der (Auflösung von) Schwefelsäure in Wasser. Ber. der Deutsch. chem. Gesellschaft. Bd. 3, S. 496 bis 501. Genaue Messungen hierüber hat auch Pfaundler angestellt. Man sehe Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. 3, S. 798, und auch Favre und Quaillard, Compt. rend. Bd. 50 S. 1150.

Analog giebt Thomsen für Salpetersäurehydrat eine Formel, welche die Anzahl Calorien zu berechnen gestattet, wenn ein Molecül NO_3H mit α Molecülen H_2O gemischt wird. Die Formel gilt von 0 bis 5 Molecülen und schliesst sich den Beobachtungen trefflich an. Die Formel lautet:

$$Q_\alpha = \frac{\alpha}{\alpha + 1{,}745} \cdot 9070 \quad \text{7)}$$

Die Versuche, in denen es sich um eine Lösung in mehr als 5 Molecülen H_2O handelt, giebt die Formel nicht wieder. Die Versuche und die Uebereinstimmung mit der Formel zeigt nachstehende Tabelle:

α	(NO_3H, αH_2O)	
	Versuch	Formel
0,5	2019 c	2020 c
1,0	3303	3304
1,5	4185	4193
2,0	—	4844
2,5	5331	5341
3	5757	5735
4	—	6316
5	6719	6723
10	7372	—
20	7511	—
40	7497	—
80	7482	—
100	7477	—
160	7511	—
320	7585	—

Berthelot[1]) hat Formeln gegeben, durch welche die Wärmetönung dargestellt wird, welche eintritt, wenn $NO_3H + n\,H_2O$ mit so viel Wasser gemengt wird, dass die schliessliche Wassermenge der Lösung für 1 Molecül Salpetersäureanhydrat (NO_3H) gerade 200 Molecüle H_2O beträgt.

Es ist:

---

[1]) Berthelot. Etude thermique des phénomènes de la dissolution; réaction de l'eau sur l'acide azotique. Compt. rend. Bd. 78, S. 769.

$$Q = \frac{16250}{1{,}733 + n} - 2040 \text{ von } n = 0 \text{ bis } n = 5,$$

$$Q = \frac{4400}{n} - 530 \text{ von } n = 5 \text{ bis } n = 15,$$

$$Q = -\frac{3600}{n} \text{ von } n = 15 \text{ bis } n = 200.$$

Ueber die Lösung von Salzsäure in Wasser hat sowohl Berthelot[1]) als auch Thomsen[2]) umfassende Versuche angestellt. Beide gelangen übereinstimmend zu dem Resultate, dass die Wärmemenge Q, welche entwickelt wird, wenn eine Lösung von wässeriger Chlorwasserstoffsäure, welche n Molecüle Wasser enthält, mit einer unendlich grossen Wassermenge verdünnt wird, durch eine Formel von der Gestalt:

$$Q = \frac{C}{n} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 8)$$

dargestellt werden kann.

Hierin besitzt C den Werth:

$C = 11620$ nach Berthelot,
$C = 11800$ nach Thomsen.

Unzweifelhaft verdient die von Thomsen gegebene Zahl das grössere Vertrauen.

Für Bromwasserstoffsäure giebt Berthelot (a. a. O.) die Formel:

$$Q = \frac{12060}{n} - 200,$$

welche bis $n = 40$ gültig sein soll; für $n > 60$ genüge es, das negative Glied zu vernachlässigen. n hat hier, wie auch im nächsten Falle, dieselbe Bedeutung wie in der Formel für Chlorwasserstoffäure.

Für $n \leqq 20$ soll für Jodwasserstoffsäure:

$$Q = \frac{11740}{n} - 500$$

und für $n > 20$ die Gleichung:

$$Q = \frac{19570}{10n}$$

die entsprechende Wärmetönung darstellen.

Für die Mischung einer Lösung, welche 1 Molecül Kaliumhydroxyd, KHO, in n Molecülen Wasser enthält, mit unendlich viel Wasser hat Berthelot[3]) eine Wärmetönung Q gefunden, welche durch die Gleichung:

---

1) Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre les hydracides et l'eau. Bull. de la soc. chimique. Bd. 19, S. 351 und: Sur la constitution des hydracides dissous. Bull. de la soc. chimique. Bd. 19, S. 385.

2) Thomsen, Henry Berthelot's Untersuchung über die Chlorwasserstoffsäure. Ber. der Deutsch. chem. Gesellschaft. Bd. 6, S. 717 bis 719.

3) Berthelot, Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre les alcalis et l'eau: potasse et soude. Compt. rend. Bd. 76. S. 1041 und 1106 und Ann. de chim. et de phys. 5. Serie. Bd. 4, S. 445 etc.

$$Q = \frac{23000}{n^2}$$

dargestellt werden kann, so lange $n \leqq 11$ ist. Zwischen $n = 11$ und $n = 32$ gilt die Formel:

$$Q = \frac{23000}{n^2} - \frac{23000}{10\,n}$$

und für $n > 32$ endlich:

$$Q = -\frac{23000}{10\,n}.$$

Festes Kaliumhydroxyd giebt bei seiner Auflösung in 260 Molecülen Wasser eine positive Wärmetönung von 12460 Cal.

Für Natriumhydroxyd, NaHO, haben sich die Formeln ergeben:

$$n \leqq 5,6 \quad Q = \frac{23000}{n^2},$$

$$5,6 < n < 18 \quad Q = \frac{23000}{n^2} - 600,$$

$$n > 18 \quad Q = \frac{23000}{n^2} - \frac{23000}{2\,n}.$$

Festes Natriumhydroxyd gab bei Auflösung in 150 Molecülen Wasser eine Wärmetönung von + 9780 Cal.

Für Ammoniak gilt die Formel:

$$Q = \frac{1270}{n}.$$

e. Wärmeentwickelung bei einigen einfachen und doppelten Zersetzungen.

Die nachstehenden Zahlen haben zum Theil mit zur Ableitung, zum Theil zur Controle der in c. mitgetheilten Resultate gedient; es dürfte aber vielleicht nicht ohne Interesse sein, auch einige Beobachtungen über einfache und Doppelzersetzungen zuzufügen[1]). Die Concentration der Lösungen war in der Regel 800 Molecüle auf 1 Molecül der Salze, die ein zweiatomiges Metall enthalten. Nur in einzelnen Fällen beim Kalk, Strontian, Thalliumoxyd war die Concentration geringer.

---

[1]) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. X. Ueber die bei der Neutralisation von Basen sich entwickelnde Wärmemenge. Pogg. Ann. Bd. 143, S. 354 bis 396 und S. 497 bis 534.

α. Einfache Zersetzungen.

Baryt und Schwefelsäure.

R	(R Aq, H_2SO_4 Aq)	R	(R Aq, H_2SO_4 Aq)
$BaCl_2$	9152	$Ba[PH_2O]_2$	5965
BaN_2O_6	8560	$Ba[C_2H_5SO_4]_2$	9336
BaS_2O_6	9136	$Ba[C_2H_3O_2]_2$	9992
$BaCl_2O_6$	8840		

Schwefelsaure Salze und Baryt oder Kali.

R	RSO_4 Aq, BaH_2O_2	RSO_4 Aq, 2 KHO Aq
2 Na	5492	—
2 K	5632	—
2 Tl	5728	—
2 NH_4	8792	—
Mg	5840	− 88
Mn	10304	+ 4912
Ni	10628	5333
Co	12224	5888
Fe	12005	6340
Cd	13076	7066
Zn	13429	7936
Cu	18456	12376
2 Aq	—	16800
$^2/_3$ Be	—	15192
$/_3$ Fe	—	19984

$^1/_3$ ($Fe_2K_2S_4O_{16}$ Aq, 6 KOH Aq) = 20040
$^1/_3$ ($Cr_2K_2S_4O_{16}$ Aq, 6 KOH Aq) = 14848
$^1/_3$ ($Al_2K_2S_4O_{16}$ Aq, 6 KOH Aq) = 10176
$^1/_3$ ($M_2K_2S_4O_{16}$ Aq, 3 BaO_2H_2 Aq) = 16000

Inhaltsübersicht
der
ersten Lieferung des zweiten Bandes.

Seite

HANDBUCH

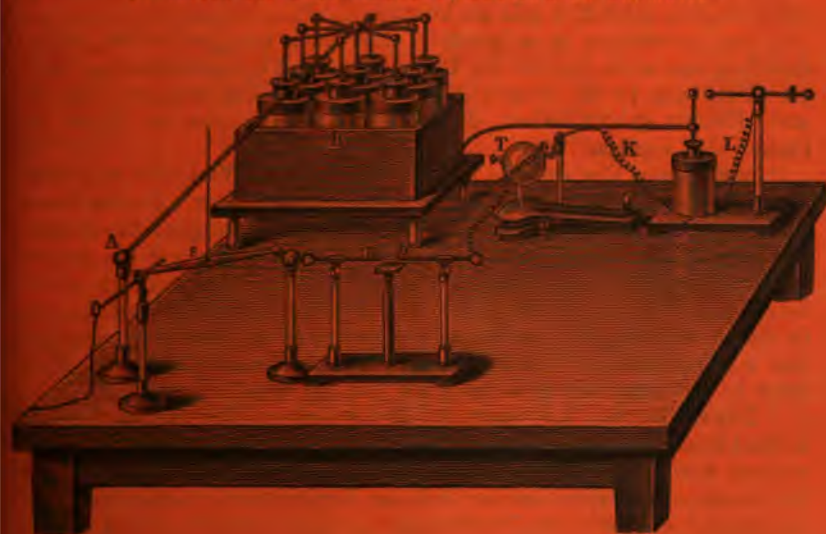
DER

MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE.

BEARBEITET

VON

DR. RICHARD RÜHLMANN,
Professor am Königlichen Gymnasium zu Chemnitz.



MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

ZWEITER BAND.

ZWEITE LIEFERUNG.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1880.

ANKÜNDIGUNG.

Bei der Ausarbeitung dieses Handbuches hat sich der Verfasser die Aufgabe gestellt, das gesammte Gebiet der mechanischen Wärmetheorie, das experimentelle sowohl als das theoretische, und die Anwendungen derselben in den übrigen exacten Naturwissenschaften zu umfassen. Die technischen Anwendungen sind ausgeschlossen, da diese in den Werken Zeuner's und Grashof's bereits eine treffliche Behandlung gefunden haben.

Das Buch soll dem lehrenden und forschenden Fachmanne als Handbuch, den Studirenden der exacten Naturwissenschaften als Lehrbuch dienen.

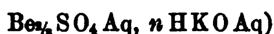
Durch Berücksichtigung möglichst aller wichtigen Arbeiten des In- und Auslandes ist eine thunlichste Vollständigkeit angestrebt worden; das Buch soll jedoch das Studium der Originalarbeiten nicht überflüssig machen, es zeigt vielmehr deren Stellung im Gesammtorganismus der Wissenschaft und giebt ihre Resultate in systematischer Anordnung. Durch eine möglichst umfängliche Anführung der Quellen hofft der Verfasser seinen Fachgenossen, zumal bei einschläglichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen und bei Vorbereitung der Collegien behülflich sein zu können.

Die Darstellung ist so gewählt, dass auch weniger Geübte, wenn dieselben nur einen Cursus der Differential- und Integralrechnung und die Einleitung in die höhere Mechanik, sowie Experimental-Physik und -Chemie gehört haben, den Auseinandersetzungen zu folgen im Stande sein werden.

Mit Beginn des zweiten Bandes hat sich der Verfasser von dem Verdet'schen Buche: „Théorie mécanique de la chaleur", dessen Bearbeitung in der ersten Lieferung des ersten Bandes angestrebt worden war, vollständig emancipirt. Die Fülle des zumal im zweiten Bande zu berücksichtigenden Materiales rührt vorzugsweise aus der allerneuesten Zeit her; seit dem Erscheinen des Verdet'schen Werkes sind in diesen Gebieten die Gesichtspunkte mehrfach so wesentlich verschoben worden, dass es unmöglich erschien, sich noch ferner an diese sonst so treffliche Arbeit anzulehnen.

Die vorliegende Lieferung, es ist die vorletzte des ganzen Buches, enthält zunächst den Schluss der Thermochemie. Besonders eingehend werden darin die Dissociationserscheinungen und die Anwendungen der thermochemischen Gesetze auf die Explosivstoffe behandelt. Im Anschluss hieran wird die Verwendung der Explosivstoffe in den Feuerwaffen und die Theorie der Gaskraftmaschinen vom physikalischen Standpunkte aus betrachtet. Ein Anhang an dieses Capitel beschäftigt sich mit der Theorie der Dampfgeschütze. Der letzte Theil der Lieferung enthält nach einer kurzen mathematischen Einleitung die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Electricitätslehre und erstreckt sich bis zu den Wärmewirkungen des galvanischen Stromes (Joule'sches Gesetz).

Die letzte Lieferung soll bald folgen und wird den Abschluss dieses letzterwähnten Capitels und die Anwendung der früher gewonnenen Gesichtspunkte in der Astronomie, Meteorologie und Physiologie bringen. Den Schluss des Buches soll eine kurzgefasste kritische Geschichte der mechanischen Wärmetheorie und eine Literaturübersicht bilden. — Durch Nachträge wird ausserdem der allerneuesten Literatur Rechnung werden, welche seit der Veröffentlichung der früheren Lieferungen erschienen ist.


$(Be_{2/3}SO_4 Aq, n HKO Aq)$

n	Cal.
$^2/_3$	6300
1	8928
$^4/_3$	11142
2	15192

Anmerkung. Nach Schluss der ersten Lieferung des zweiten Bandes dieses Buches langten wir in den Besitz der neuesten Fortsetzung der Thomsen'schen Arbeit: Thermochemische Untersuchungen; über Magnesium, Calcium, Strontium und Barium. Journ. f. prakt. Chemie. Neue Folge. Bd. 16, S. 97 bis 124. Um eine thunlichste Vollständigkeit zu erzielen und um die Zahlen nicht zu weit räumlich von denjenigen zu trennen, zu denen sie ihrer Natur nach gehören, theilen wir dieselben an dieser Stelle mit, anstatt sie erst als Zusatz am Schlusse des Abschnittes oder des ganzen Buches hinzuzufügen.

Gruppe der alkalischen Erden.

Reaction	Magnesium R = Mg, Mg = 24	Calcium R = Ca, Ca = 40	Strontium R = Sr, Sr = 87,6	Barium R = Ba, Ba = 137
(R, O)	145860 Cal.	131360 Cal.	130980 Cal.	130380 Cal.
(RO, Aq)	3100 B.	15100 B.	26800 B.	27880 B.
(RO_2H_2, Aq)	—	3000 B.	9600 B.	10260 B.
(R, O, H_2O)	148960	146460	148180	148000
(R, O_2, SO_2)	232310	248790	259820	266490
(R, O_2, N_2O_4)	—	207210	223830	229720
(R, Cl_2)	151010	170230	184550	194250
(R, Br_2)	—	141250	157700	169460
(R, J_2)	—	107650	—	—
$(R, Cl_2, 6H_2O)$	183980	191980	203190	—
$(R, Br_2, 6H_2O)$	—	166850	181010	—
$(R, Cl_2, 2H_2O)$	—	—	—	201250
$(R, Br_2, 2H_2O)$	—	—	—	178570
		Lösungswärmen.		
(RCl_2, Aq)	35920	17410	11140	2070
(RBr_2, Aq)	—	24510	16110	4980
(RJ_2, Aq)	—	27690	—	—
$RCl_2 + 6H_2O$	2950	— 4340	— 7500	—
$RCl_2 + 2H_2O$	—	—	—	— 4930
$RBr_2 + 6H_2O$	—	— 1090 †	— 7200	—
$RBr_2 + 2H_2O$	—	—	—	— 4130
$RN_2O_6 + 6H_2O$	— 4220	—	—	—
$RN_2O_6 + 4H_2O$	—	— 7250	— 12290	—
RN_2O_6	—	3950	— 4620	— 9400
$RSO_4 + 7H_2O$	— 3910	—	—	—
$RSO_4 + 2H_2O$	—	— 600 *	—	—
$R[illegible])_4$	—	+ 2960 Hess	0	— 5580

Oxyde und Hydroxyde durch Chlorwasserstoffsäure [1]).

(CaO, $HClAq$)	+ 46060	(CaH_2O_2, $HClAq$)	–
(BaO, $HClAq$)	+ 55580	(BaH_2O_2, $HClAq$)	+ 37960
(SrO, $HClAq$)	+ 54800	(SrH_2O_2, $HClAq$)	+ 37680
		(CaH_2O_2Aq, $HClAq$)	+ 27960
		(BaH_2O_2Aq, $HClAq$)	+ 27700
		(SrH_2O_2Aq, $HClAq$)	+ 28040

Chlorverbindungen und Kali oder Natron.

n	(Fe_2Cl_6Aq, *n* $NaHOAq$)	($Au_2Cl_6H_2Cl_2Aq$, *n* $NaHOAq$)
2	17040	26640 Cal.
3	25308	—
4	33408	44640
6	49008	57168
8	—	68040
10	—	68472


$HgCl_2Aq$, $2KHOAq$ = 8088 Cal.

Einige Blei-, Silber- und Kupfersalze.

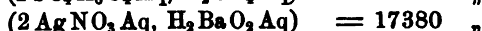

(PbN_2O_6Aq, *n* $NaHOAq$)

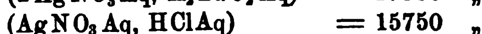
n	Cal.
$^1/_2$	6396
1	12678
2	11952
4	11064


(PbN_2O_6Aq, $2KHOAq$) = 12280 Cal.


(PbN_2O_6Aq, H_2SO_4Aq) = 5448 „


($PbC_4H_6O_4Aq$, H_2SO_4Aq) = 7656 „

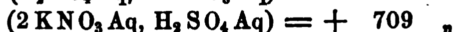

($2AgNO_3Aq$, H_2BaO_2Aq) = 17380 „


($AgNO_3Aq$, $HClAq$) = 15750 „


($CuC_4H_6O_4Aq$, H_2BaO_2Aq) = 14072 „

Partielle Zersetzungen.


(K_2SO_4Aq, $2HNO_3Aq$) = − 2968 Cal.


($2KNO_3Aq$, H_2SO_4Aq) = + 709 „

Diejenigen Werthe für Barium, in welchen das Metall als solches reagirt, sind unter Benutzung der Berthelot'schen Zahl (Ba, O, H_2O) = 148000 berechnet und sind deshalb vielleicht nicht ganz zuverlässig. Die letzte Zahl obiger Tabelle gilt für die Bildung eines Niederschlages, ist also die Summe aus Bildungswärme und der Lösungswärme des Niederschlages.

Die Lösungswärmen beziehen sich, sofern nicht Anderes bemerkt wird, auf Auflösung in 400 Molecülen Wasser.

† gilt für Auflösung in 450 Molec. H_2O.

1) Berthelot, Compt. rend. Bd. 76, S. 1109.

β. Doppelte Zersetzungen.

R	$(RSO_4Aq, BaCl_2Aq)$	(RSO_4Aq, BaN_2O_6Aq)	$(RSO_4Aq, BaC_4H_6O_4Aq)$	$(RSO_4Aq, BaC_4H_{10} \cdot S_2O_8Aq)$	$(RSO_4Aq, BaCl_2O_6Aq)$	(RSO_4Aq, BaS_2O_6Aq)
2 Na	5240	4680	5040	4884	4980	—
2 K	5280	(5648) [1]	5136	—	—	—
$2NH_4$	5408	5048	—	—	—	—
Mg	5600	4936	—	—	—	5456
Mn	5600	—	—	—	—	—
Co	5688	—	—	5784	—	—
Cd	5683	5128	—	—	—	5900
Zn	5504	—	4609	—	—	—
Cu	5616	5080	4368	5736	5950	—
$\frac{2}{3}$ Be	6660	—	—	—	—	—
$\frac{2}{3}$ Fe	9144	8592	6736	—	9340	—
$\frac{1}{2}$ K Al [2]	6407	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ K Cr [2]	6136	—	—	—	—	—

$(Na_2SO_4Aq, PbN_2O_6Aq) = 1712$, $(Na_2SO_4Aq, SrCl_2Aq) = -300$, $(Na_2SO_4Aq, PbC_4H_6O_4Aq) = 2980$, $(Na_2SO_4Aq, CaCl_2Aq) = -438$, $(PbC_4H_6O_4Aq, 2NaClAq) = 136$.

[1] Diese Zahl ist zu gross, weil sich mit dem Barytsalz etwas Kalisalz mit niederschlägt.
[2] Diese Zeichen bedeuten die Alaune.

Einige weitere Doppelzersetzungen sind hinsichtlich ihres thermochemischen Werthes von Berthelot und Louguinine[1]) untersucht worden. Da diese Messungen nach einem dem Thomsen'schen sehr ähnlichen Mischungsverfahren angestellt sind, kann man denselben vielleicht eine etwas grössere Zuverlässigkeit zuschreiben, als manchen früheren Angaben Berthelot's[2]).

Zersetzung von	Durch	Formel der Reaction	Wärmetönung	Bemerk
		Aq		
Acetylchlorid . .	Wasser	$(C_2H_3ClO, H_2O) = C_2H_4O_2 + HCl$	+ 5500	Sämmtlic stanzen in ihren lichen A zuständen ander wir genom
Acetylbromid . .	Wasser	$(C_2H_3BrO, H_2O) = C_2H_4O_2 + HBr$	+ 1800	
Acetyljodid . . .	Wasser	$(C_2H_3JO, H_2O) = C_2H_4O_2 + HJ$	+ 1800	
Butyrylbromür . .	Wasser	$(C_4H_7BrO, H_2O) = C_4H_8O_2 + HBr$	+ 4650	
Essigsäureanhydrid	Wasser	$(C_4H_6O_3, H_2O = 2\,C_2H_4O_2)$	+ 12800	
Phosphorchlorür .	Wasser	(PCl_3, Aq)	+ 63600	Der Ver Reacti scheint ziemlich cirt
Desgl.	Kali	$(PCl_3, x\,KHO\,Aq)$	+ 68800	
Phosphorbromür .	Wasser	(PBr_3, Aq)	+ 64100	
Desgl.	Kali	$(PB_3, x\,KHO\,Aq)$	+ 130600	
Phosphorchlorid .	Wasser	(PCl_5, Aq)	+ 118900	
Desgl.	Kali	$(PCl_5, x\,KHO\,Aq)$	+ 220100	
Phosphoroxychlorid	Wasser	(PCl_3O, Aq)	+ 74700	
Desgl.	Kali	$(PCl_3O, x\,KHO\,Aq)$	+ 148700	

Rückbildung der Anhydride und Wasserstoffsäuren, berechnet für 1 Atom Chlor.

Reaction	Wärmetönung bei Einwirkung von	
	flüssigem Wasser	Wassergas
$(C_2H_3ClO, H_2O) = \frac{1}{2}(C_4H_6O_3 + 2\,HCl)$	nicht bemerkbar	+ 5000
$\frac{1}{5}[(PCl_5, 5\,H_2O) = \frac{1}{2}P_2O_5 + 5\,HCl]$	+ 7000	+ 12000
$\frac{1}{3}[(AsCl_3, 3\,H_2O) = \frac{1}{2}As_2O_3 + 3\,HCl]$	— 9000	— 4000
$\frac{1}{3}[(SbCl_3, 3\,H_2O) = \frac{1}{2}Sb_2O_3 + 3\,HCl]$	— 8400	— 3400

[1]) Recherches thermochimiques sur les corps formés par double décomposition. Compt. rend. Bd. 69, S. 626 und Bd. 75, S. 100. Man sehe auch einige auf Fettsäuren bezügliche Zahlen von Louguinine, Compt. rend. Bd. 80, S. 667.

[2]) Man sehe z. B. die kritischen Bemerkungen von Thomsen, Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 5, S. 181, 508 und 957.

Bildung der Chloride[1]) bei Ueberschuss von Wasser (für 1 Atom Cl berechnet).

Formel	Wärmetönung
C_2H_3ClO	+ 23300
$\frac{1}{3}PCl_3$	+ 20900
$\frac{1}{5}PCl_5$	+ 27500
$\frac{1}{3}AsCl_3$	+ 6300
$\frac{1}{3}SbCl_3$	+ 9100

Wir sehen von einer ausführlichen Mittheilung der Zahlen von Berthelot über die Bildung und Reactionen organischer Verbindungen ab, da uns dies nöthigen würde, tief in die Erörterung der Details der organischen Chemie einzugehen; wir begnügen uns damit, auf die Originalabhandlungen zu verweisen und im Nachstehenden eine kurze Uebersicht der wichtigsten Resultate anzuführen[2]).

[1]) Nur zum Vergleiche beigestellt. Der Vergleich zeigt, dass die drei Chloride des As, Sb, Sn, je nach der Menge des angewandten H_2O, die inverse Reaction eingehen können. Ueberschüssiges H_2O zersetzt die Chloride, gasförmige oder sehr concentrirte HCl löst die entsprechenden Säuren unter Bildung der Chloride.

[2]) Nouvelles recherches thermiques sur la formation des composés organiques: acétylène. Compt. rend. Bd. 82, S. 24.

Recherches thermiques sur la formation des alcools et sur l'éthérification. A. a. O., S. 293. Man sehe auch Ann. de chim. et de phys. 5. Serie, Bd. 9, S. 289.

Sur la formation des éthers. A. a. O., S. 356.

Sur les éthers des hydracides. A. a. O., S. 397.

Sur la formation des amides. A. a. O., S. 399.

Recherches sur l'aldéhyde. A. a. O., S. 119.

Action de l'acide sulfurique fumant sur les carbures d'hydrogène. A. a. O., S. 185.

Union des carbures d'hydrogène avec les hydracides et les corps halogènes. A. a. O., S. 122.

Sur la formation thermique des deux aldéhydes propyliques isomères. Compt. rend. Bd. 83, S. 413 und Ann. de chim. et de phys. 5. Serie, Bd. 10, S. 389.

Sur la chaleur de combustion des acides formique et oxalique. Ann. de chim. et de phys. 5. Serie. Bd. 5, S. 289.

Recherches sur les acides gras et leurs sels alcalines. Compt. rend. Bd. 80, S. 592.

Stabilité des acides gras en présence de l'eau, et deplacement reciproques de ces acides. Compt. rend. Bd. 80, S. 700.

Tableaux des principales données numériques relatives à la thermochimie im: Annuaire pour l'an 1878 publié par le bureau des longitudes. S. 505.

Man sehe auch:

Louguinine, Etude des quantités de chaleur dégagées dans la formation des sels de potasse de quelques acides de la série grasse. Compt. rend. Bd. 80, S. 568.

Sur les quantités de chaleur degagées dans la décomposition des chlorures de quelques acides de la série grasse. Compt. rend. Bd. 80, S. 667.

Etudes de quantités de chaleur degagées dans la décomposition par l'eau des bromures de quelques acides de la série grasse. Compt. rend. Bd. 80, S. 973.

f. Die Wärmetönung bei Bildung einiger organischer Verbindungen.

Es würde uns allerdings zu weit führen, wenn wir alle im Vorhergehenden nicht mit enthaltenen Beobachtungen und Untersuchungen, welche über die bei Bildung organischer Verbindungen auftretenden Wärmeerscheinungen angestellt worden sind, hier mit aufnehmen wollten. Insbesondere ersparen wir es uns, die seiner Zeit von Favre und Silbermann publicirten Messungen der Verbrennungswärmen organischer Verbindungen zu reproduciren, da denselben aus den mehrfach erwähnten Gründen nur ein geringer Genauigkeitsgrad beigelegt werden kann [1]).

Es ist jedoch auch sehr leicht, aus den im Nachstehenden unter α mitgetheilten Zahlen die Verbrennungswärme einer der Verbindungen rückwärts zu berechnen. Man bildet zu dem Zwecke die Summe der Wärmemengen, welche entständen, wenn der in die Verbindung eingehende Wasserstoff zu Wasser und der Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrannt würde, und subtrahirt davon die in der Tabelle α mitgetheilte Zahl. Der gefundene Rest ist die gesuchte Verbrennungswärme.

Da auch vielen unter den im Nachstehenden mitgetheilten Zahlen kein grosses Vertrauen entgegengebracht werden darf, so ist deren Anzahl auf ein thunlichstes Minimum beschränkt worden.

α. Die Bildungswärmen einiger organischer Verbindungen aus ihren Elementen.

Man ist allerdings fast nie in der Lage, die Wärmetönung bei Bildung einer organischen Verbindung aus ihren Elementen direct zu messen, dieselbe lässt sich jedoch leicht aus den Principien der Thermochemie und einigen anderweiten Beobachtungen, zumal aus den Verbrennungswärmen berechnen.

Die bei Bildung einer organischen Verbindung entwickelte Wärmemenge ist nämlich der Unterschied zwischen der Summe der Verbrennungswärmen seiner Elemente und der Verbrennungswärme der Verbindung, sobald in beiden Fällen die nämlichen Verbrennungsproducte in genau gleichen Mengen gebildet werden. Nach diesem Satze hat Berthelot nachstehende Zahlen berechnet [2]). Leider beruht allerdings beinahe der dritte Theil der mitgetheilten Zahlen noch auf den von Favre und Silbermann mit Hülfe des Quecksilbercalorimeters gemessenen Verbrennungswärmen, deshalb dürfte die Genauigkeit vieler Zahlen nur eine sehr geringe sein.

Für Kohlenstoff ist die Verbrennungswärme des Diamantes, im Uebrigen die Verbrennungswärme der Elemente als Gase mit gasförmigem Sauerstoff zu Grunde gelegt.

---

[1]) Eine übersichtliche Zusammenstellung dieser Zahlen findet man: Dictionnaire de chimie 1870, Bd. I, 2, S. 825 bis 827, und in: A. Naumann, Allgemeine und physikalische Chemie 1877, S. 661 bis 663.

[2]) Man sehe Berthelot's Abhandlung: Tableaux des principales données numériques relatives à la thermochimie im Annuaire pour l'an 1878, publié par le Bureau des Longitudes. Die Zahlen finden sich auch in den Beiblättern zu den Annalen der Physik und Chemie, Bd. I, S. 671.

Name der gebildeten Verbindung	Bestandtheile, aus welchen dieselbe gebildet wird	Moleculargewicht	Bildungswärme
Cyangas	(CN_2) (C_2, N_2)	52	— 82000 Cal.
Cyanwasserstoffsäure . . gasf.	(C, N, H)	27	— 14100
Cyanwasserstoffsäure . . flüss.			— 8400
Chlorcyan . . . . . . gasf.	(C, N, Cl)	61,5	— 21500
Chlorcyan . . . . . . flüss.			— 13200
Jodcyan . . . . fest	(C, N, J)	153	— 23100
Ameisensaures Kalium . . fest	(C, H, K, O_2)	84	+ 155100
Essigsaures Kalium . . . fest	(C_2, H_3, K, O_2)	98	+ 174200
Oxalsaures Kalium . . . . fest	(C_2, K_2, O_4)	166	+ 323600
Bildung eines flüssig. Homologs	(X, C, H_2)	$x + 14$	+ 6000
Verwandlung amorphen Kohlenstoffs in Diamant	(C)	12	+ 3000
Kohlenoxydgas	(C, O)	28	+ 25800 [1]
Kohlensäure	(C, O_2)	44	+ 94000 [1]
Acetylen	$2(C, H)$	2×13	— 64000 [1]
Aethylen	$2(C, H_2)$	2×14	— 8000 [1]
Methyl	$2(C, H_3)$	2×15	+ 28000
Sumpfgas	(C, H_4)	16	+ 22000 [1]
Amylen . . . . gasf.	(C_5, H_{10})	70	+ 5400
Amylen . . . . flüss.			+ 10600
Diamylen . . . . flüss.	$2(C_5, H_{10})$	2×70	+ 11800
Aethalen (Ceten) . . . flüss.	(C_{16}, H_{32})	224	+ 118000
Citronenöl . . . . flüss.	(C_{10}, H_{16})	136	+ 2000
Terpentinöl (Camphenen) . . .	(C_{10}, H_{16})	136	+ 17000
Tereben	(C_{10}, H_{16})	136	+ 42000
Benzol . . . . gasf.	(C_6, H_6)	78	— 12000
Benzol . . . . flüss.			— 5000
Alkohole: Methylalkohol	(C, H_4, O)	32	+ 62000
Alkohole: Aethylalkohol	(C_2, H_6, O)	46	+ 74000
Alkohole: Isopropyl- u. Propylalkohol	(C_3, H_8, O)	60	+ 82000
Alkohole: Amylalkohol	(C_5, H_{12}, O)	88	+ 96000
Alkohole: Cetylalkohol . . . . fest	(C_{16}, H_{34}, O)	242	+ 112000

[1] Man vergleiche die wesentlich abweichenden Zahlen Thomsen's S. 294 unter: Kohlenstoff, um daraus die geringe Zuverlässigkeit der hier gegebenen Werthe beurtheilen zu können.

Name der gebildeten Verbindung		Bestandtheile, aus welchen dieselbe gebildet wird	Moleculargewicht	Bildungswärme
Phenol		(C_6, H_6, O)	94	+ 34000 Cal.
Glycose (Traubenzucker)		(C_6, H_{12}, O_6)	180	+ 265000
Aethyläther	flüss.	(C_4, H_{10}, O)	74	+ 53000
Amyläthyläther		(C_7, H_{16}, O)	116	+ 49000
Aldehyd	gasf.	(C_2, H_4, O)	44	+ 40000
	flüss.			+ 46000
Aceton		(C_3, H_6, O)	58	+ 65000
Orthopropylaldehyd		(C_3, H_6, O)	58	+ 69000
Säuren: Ameisensäure	gasf.	(C, H_2, O_2)	46	+ 87400
	flüss.			+ 93000
	fest			+ 95500
Säuren: Essigsäure	gasf.	(C_2, H_4, O_2)	60	+ 108800
	flüss.			+ 116000
	fest			+ 118400
Säuren: Essigsäureanhydrid	gasf.	(C_4, H_6, O_3)	102	+ 143200
	flüss.			+ 150000
Säuren: Buttersäure	flüss.	(C_4, H_8, O_2)	88	+ 155000
Säuren: Valeriansäure	flüss.	(C_5, H_{10}, O_2)	102	+ 158000
Säuren: Margarinsäure	flüss.	(C_{16}, H_{32}, O_2)	256	+ 223000
Säuren: Oxalsäure	fest	(C_2, H_2, O_4)	90	+ 197000
Oleïn		(C_{57}, H_{104}, O_6)	884	+ 228000
Chloräthyl	gasf.	(C_2, H_5, Cl)	64,5	+ 28000
	flüss.			+ 34400
Jodäthyl	gasf. (J = gasf.)	(C_2, H_5, J)	156	+ 7000
	flüss. (J = fest)			+ 12700
Chloramyl	flüss.	(C_5, H_{11}, Cl)	106,5	+ 50000
Bromamyl	flüss. (Br = flüss.)	(C_5, H_{11}, Br)	151	+ 34000
Jodamyl	flüss. (J = fest)	(C_5, H_{11}, J)	198	+ 19500
Salpetersäureäther	flüss.	(C_2, H_5, N, O_3)	91	+ 30700
Acetylchlorür	flüss.	(C_2, H_3, Cl, O)	78,5	+ 63500
Acetylbromür	flüss.	(C_2, H_3, Br, O)	123	+ 53600
Acetyljodür	flüss.	(C_2, H_3, J, O)	170	+ 39000
Oxamid	fest	(C_2, H_4, N_2, O_2)	88	+ 169000

Die Bildungswärmen der verschiedenen Aether der organischen Säuren, z. B. des Ameisensäure-Methyläthers, lassen sich nach **Berthelot** leicht aus vorstehenden Zahlen berechnen; dieselben sind gleich der Bil-

dungswärme der Säure (z. B. der Ameisensäure $[C, H_2, O_2] = 93000$) vermehrt um die Bildungswärme des Alkohols (hier des Methylalkohols $[C, H_2, O] = 62000$), vermindert um die Bildungswärme des Wassers minus 2000 für jedes Aequivalent Alkohol. Also ist:

$$93000 + 62000 - 68400 - 2000 = + 85600$$

die Bildungswärme des Ameisensäure-Methyläthers.

β. Die Bildung der Aether und Alkohole in ihrem wirklichen Zustande aus den Kohlenwasserstoffen[1]).

Die gebildeten Verbindungen entstehen entweder durch Zusammentritt von Kohlenwasserstoff plus Wasser, sofern es sich um die Bildung eines Alkohols handelt, oder durch Vereinigung des Kohlenwasserstoffs mit der Säure, wenn ein Aether gebildet werden soll. (Siehe Tabelle auf S. 330 u. 331.)

---

[1]) Auch diese Tabelle rührt von Berthelot her und ist entnommen dem Annuaire pour l'an 1878 publié par le Bureau des Longitudes, S. 554 u. 555.

Name der gebildeten Verbindung	Molecular-gewicht derselben	Formel und Zustand der Bestandtheile	Formel und Zustand der gebildeten Verbindung	Entwickelte Wärmemenge bei der Verbindung, wenn der Kohlenwasserstoff flüssig	gasförmig
Aethylalkohol	46	$(C_2H_4, H_2O$ gasförmig)	$C_2H_5(HO)$ gasf.	—	+ 16900
			$C_2H_5(HO)$ flüss.	—	+ 26500
		$(C_2H_4, H_2O$ flüssig)	$C_2H_5(HO)$ flüss.	—	+ 16900
			$C_2H_5(HO)$ verdünnt	—	+ 19400
Isopropylalkohol	60	$(C_3H_6, H_2O$ gasf.)	$C_3H_7(HO)$ flüss.	—	+ 26100
		$(C_3H_6, H_2O$ flüss.)	$C_3H_7(HO)$ flüss.	—	+ 16500
			$C_3H_7(HO)$ verd.	—	+ 20000
Verwandlung desselben in normalen Propylalkohol . . .	60	(C_3H_8O)	C_3H_8O	—	+ 0000
Aethyläther	74	$(C_2H_4, C_2H_6O$ gasf.)	$C_2H_5(C_2H_5O)$ gasf.	—	+ 19400
		$(C_2H_4, C_2H_6O$ flüss.)	$C_2H_5(C_2H_5O)$ flüss.	—	+ 16100
			$C_2H_5(C_2H_5O)$ in Wasser gelöst	—	+ 22000
Amylchlorür	106,5	(C_5H_{10}, HCl)	$C_5H_{10}(HCl)$	+ 17600	+ 22900
Amylbromür	151	(C_5H_{10}, HBr)	$C_5H_{10}(HBr)$	+ 15200	+ 20500
Amyljodür	198	(C_5H_{10}, HJ)	$C_5H_{10}(HJ)$	+ 14800	+ 20000
Aethylenbromür	188	$(C_2H_4, Br_2$ flüss.)	$C_2H_4Br_2$	—	+ 29300
		$(C_2H_4, Br_2$ gasf.)	$C_2H_4Br_2$	—	+ 36500
Essigsäureäther	88	$(C_2H_4, C_2H_4O_2$ flüss.)	$C_2H_5(C_2H_3O_2)$	—	+ 14900
		$(C_2H_4, C_2H_4O_2$ gasf.)	$C_2H_5(C_2H_3O_2)$	—	+ 11200

Name der gebildeten Verbindung	Moleculargewicht derselben	Formel und Zustand der Bestandtheile	Formel und Zustand der gebildeten Verbindung	Entwickelte Wärmemenge bei der Verbindung, wenn der Kohlenwasserstoff flüssig	Entwickelte Wärmemenge bei der Verbindung, wenn der Kohlenwasserstoff gasförmig
Aetherschwefelsäure	126	($C_2 H_4, S O_4 H_2$ rein)	$C_2 H_5 (S O_4 H)$ verdünnt	—	+ 31600
		($C_2 H_4, S O_4 H_2$ verdünnt)	$C_2 H_5 (S O_4 H)$ „	—	+ 14700
Propylschwefelsäure	140	($C_3 H_6, S O_4 H_2$ rein)	$C_3 H_7 (S O_4 H)$ „	—	+ 33600
		($C_3 H_6, S O_4 H_2$ verd.)	$C_3 H_7 (S O_4 H)$ „	—	+ 16700
Isäthionsäure	126	($C_2 H_4, S O_3, H_2 O$)	$C_2 H_4 H_2 O (S O_3)$	—	+ 53300
		($C_2 H_4, S O_4 H$ verdünnt)	$C_2 H_4 H_2 O (S O_3)$	—	+ 16000
		($C_2 H_4, S O_3$)	$C_2 H_4 H_2 O (S O_3)$	+ 36400*)	+ 46200*)
Benzolsulfosäure	158	($C_6 H_6, S O_3$)	$C_6 H_6 (S O_3)$ verd.	+ 34700	+ 41900
		($C_6 H_6, S O_4 H$ verd.)	$C_6 H_6 (S O_3)$ „	— 2600	+ 3600
Toluolsulfosäure	172	($C_7 H_8, S O_3$)	$C_7 H_8 (S O_3)$ „	+ 35900	—
		($C_7 H_8, S O_4 H$ verd.)	$C_7 H_8 (S O_3)$ „	— 1400	—
Benzolsulfonatron	—	($C_6 H_6, S O_3, Na O H$)	$C_6 H_5 Na S O_3$ fest + $H_2 O$ fest	+ 60300	—
Benzolsulfobaryt	—	($2 C_6 H_6, 2 S O_3, Ba O_2 H_2$)	$(C_6 H_5)_2 Ba (S O_3)_2$ fest + $2 H_2 O$ fest	+ 107000	—
Aetherschwefelsaures Natron .	—	($C_2 H_6 O, S O_4 H_2, Na O H$)	$(C_2 H_5)_2 Na S O_3 + H_2 O$ fest	+ 40600*)	—
Aetherschwefelsaurer Baryt .	—	($2 C . H_6 O, 2 S O_4 H_2, Ba O_2 H_2$)	$(C_2 H_5)_2 Ba (S O_4)_2 + 2 H_2 O$ fest	+ 66400*)	—

*) Diese Verbindungen sind nicht aus dem Kohlenwasserstoff, sondern aus dem Aklohol gebildet.

γ. Bildung der Aether aus den Alkoholen.

Auch diese und die weiterhin folgenden Tabellen sind der bereits mehrfach citirten Zusammenstellung Berthelot's [1]) entnommen. Die Verbindungswärmen gelten für den Fall, dass sich sowohl die Bestandtheile als die gebildete Verbindung in dem Aggregatzustande befinden, den sie bei gewöhnlicher Temperatur besitzen.

Die Bildung der Verbindung ist nach der Formel:



Alkohol + Säure = Aether + Wasser

oder:



Alkohol + Alkohol = Aether + Wasser

angenommen.

Name der Verbindung	Formel derselben	Entwickelte Wärmemenge bei Bildung der	
		reinen Körper	in Wasser gelösten Körper
Chloräthyl (flüssig)	$C_2H_4 . HCl$	+ 3400	—
Jodäthyl	$C_2H_4 . HJ$	+ 6000	—
Essigsäureäther	$C_2H_5 . C_2H_3O_2$	— 2000	— 1800
Oxalsäureäther	$(C_2H_5)_2C_2O_4$	— 3800	— 3500
Bernsteinsäure (in Lösung)	$C_2H_4 . C_2O_4H_2$	—	— 3600
Oxalsäureäthyläther	$(CH_3)_2C_2O_4$	+ 1600	— 2400
Salpetersäureäther	$C_2H_5NO_3$	+ 6200	— 2600
Nitroglycerin (unlöslich)	$C_3H_5(NO_3)_3$	+ 14100	— 8700
Nitromannit (unlöslich)	$C_6H_8(NO_3)_6$	+ 23400	— 15000
Aethyläther	$C_2H_5(C_2H_5O)$	— 300	+ 500
Methylschwefelsäure	$CH_3(SO_4H)$	+ 13800 [2])	— 5100
Aethylschwefelsäure	$C_2H_5(SO_4H)$	+ 14700 [2])	— 4700
Isäthionsäure	$C_2H_6O . SO_3$	+ 16000 [2])	— 3400
Propylschwefelsäure	$C_3H_7SO_4H$	+ 15900 [2])	— 4000
Isopropylschwefelsäure	$C_3H_7 . SO_4H$	+ 17100 [3])	— 3300
Isobutylschwefelsäure	$C_4H_9SO_4H$	+ 17600 [2])	— 2200
Amylschwefelsäure	$C_5H_{11}SO_4H$	+ 19500 [2])	— 200
Glycerinschwefelsäure	$C_3H_7O_2(SO_4H)$	+ 15200 [2])	— 3900

[1]) Annuaire pour l'an 1878, S. 556.

[2]) Alkohole und Säuren rein genommen, die Aethersäuren in verdünnter wässeriger Lösung.

[3]) Bezieht sich auf die Bestandtheile und die Verbindungen.

δ. Bildung der Aldehyde und der organischen Säuren durch Oxydation[1]) (nach Berthelot).

Name der gebildeten Verbindung	Formel der Bestandtheile	Formel der Verbindung	Entwickelte Wärmemenge	Aggregatzust. d. Verbindung
		aus Kohlenwasserstoffen:		
Aethylaldehyd . . .	(C_2H_4, O)	C_2H_4O	+ 46800 + 54000	gasförmig flüssig
Orthopropylaldehyd .	(C_3H_6, O)	C_3H_6O	+ 72500	„
Essigsäure	(C_2H_4, O_2)	$C_2H_4O_2$	+ 116500 + 124000 + 121500	gasförmig flüssig fest
Oxalsäure	(C_2H_2, O_4)	$C_2O_4H_2$	+ 261000	„
Essigsäure	(C_2H_2, O, H_2O)	$C_2H_4O_2$	+ 111000 + 113500	flüssig fest
Ameisensäure . . .	(CH_4, O_2)	$CH_2O_2 + H_2O$	+ 140000 + 137600	flüssig fest
		aus den Aldehyden:		
Essigsäure	(C_2H_4O, O)	$C_2H_4O_2$	+ 68800 + 70100	alle Körper gasförmig wirklicher Zustand
Propionsäure . . .	(C_3H_6O, O)	$C_3H_6O_2$	+ 74000	„
		aus den Alkoholen:		
Ameisensäure (flüssig)	(CH_4O, O_2)	CH_2O_2, H_2O	+ 100000	„
Essigsäure (flüssig) .	(C_2H_6O, O_2)	$C_2H_4O_2, H_2O$	+ 111000	„
Valeriansäure (flüssig)	$(C_5H_{12}O, O_2)$	$C_5H_{10}O_2, H_2O$	+ 131000	„
Margarinsäure (fest)	$(C_{16}H_{34}O, O_2)$	$C_{16}H_{32}O_2, H_2O$	+ 180000	„
Oxalsäure (fest) . .	(C_2H_6O, O_5) $(C_2H_4O_2, O_3)$	$C_2O_4H_2, 2H_2O$ $C_2O_4H_2, H_2O$	+ 261000 + 150000	„ „

[1]) Annuaire pour l'an 1878, S. 558 u. 559.

ε. Bildung verschiedener organischer Verbindungen[1]) (nach Berthelot).

Name der gebildeten Verbindung	Formel der Bestandtheile	Formel der gebildeten Verbindung	Entwickelte Wärmemenge
Bildung der Amide aus den Ammoniaksalzen:			
Ameisensäureamid . . .	(CHO_2, NH_4, aq)	$CH_3NO..aq$	— 1000
Ameisensäurenitril . . . / Cyanwasserstoffsäure . .	(CHO_2, NH_4, aq)	$CHN..aq$	— 10400
Oxamid	$(C_2O_4H_2, 2NH_3$ kryst.)	$C_2H_4N_2O_2$ fest	— 2400
Bildung polymerer Verbindungen:			
Diamylen	$(2\,C_5H_{10}$ {flüssig / gasförmig})	$C_{10}H_{20}$ {flüssig / gasf.	+ 11800 / + 22300
Benzol	$(3\,C_2H_2)$	C_6H_6 gasförmig	+ 190000
Chloral (unlöslich) . . .	$n\,(C_2HCl_3O)$	$n\,C_2HCl_3O$ flüssig	+ n . 8900
Bildung der Säurechlorüre organischer Säuren. Reine Säure + HCl gasförmig = Säurechlorür flüssig + H_2O flüssig.			
Acetylchlorür	—	C_2H_3ClO	— 5500
Acetylbromür	—	C_2H_3BrO	— 2900
Acetyljodür	—	C_2H_3JO	— 1800
Butyrylchlorür	—	C_4H_7ClO	— 3800
Butyrylbromür	—	C_4H_7BrO	— 1900
Valerylchlorür	—	C_5H_9ClO	— 2500
Valerylbromür	—	C_5H_9BrO	— 1700

Ueber Nitrirung organischer Verbindungen liegen einige Versuche von Berthelot[2]) und einige von Troost und Hautefeuille[3]) vor. Die letzteren sind mit dem Quecksilbercalorimeter erhalten; für die ersteren sind genauere Details nicht mitgetheilt.

---

[1]) Annuaire pour l'an 1878, S. 560 u. 561.

[2]) Berthelot, Sur la formation des composés organiques qui dérivent de l'acide azotique. Compt. rend. Bd. 60, S. 260.

[3]) Troost und Hautefeuille, Note sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la transformation de l'acide hypoazotique en acide azotique, et l'introduction de ces deux corps dans les composés organiques. Compt. rend. Bd. 73, S. 381.

	Nitrirungen	Berthelot	Troost und Hautefeuille
nzol . . .	$(C_6H_6, NO_3H) = C_6H_5NO_2 + H_2O$	+ 36200	+ 38400
benzol . .	$(C_6H_6, 2NO_3H) = C_6H_4(NO_2)_2 + 2H_2O$	+ 72260	+ 76800
itrobenzol	$(C_6H_5Cl, NO_3H) = C_6H_4(NO_2)$	+ 36000	—
nzoësäure	$(C_7H_6O_2, NO_3H) = C_7H_5(NO_2)O_2 + H_2O$	+ 36000	—
luol . . .	$(C_7H_8, NO_3H) = C_7H_7NO_2 + H_2O$	—	+ 38000
toluol . .	$(C_7H_8, 2NO_3H) = C_7H_6(NO_2)_2 + 2H_2O$	—	+ 76000
phtalin .	$(C_{10}H_8, NO_3H) = C_{10}H_7(NO_2) + H_2O$	—	+ 36500
naphtalin	$(C_{10}H_8, 2NO_3H) = C_{10}H_6(NO_2)_2 + 2H_2O$	—	+ 73000
äther . .	$(C_2H_6O, NO_3H) = C_4H_4(NO_3H) + H_2O$	+ 5000	—
ycerin . .	$(C_3H_8O_3, 3NO_3H) = C_3H_2(NO_3H)_3 + 3H_2O$	+ 13000	+ 19000
nnit . .	$(C_6H_{14}O_6, 6NO_3H) = C_6H_2(NO_3H)_6 + 6H_2O$	+ 21200	+ 24500
baumwolle	$(C_{12}H_{20}O_{10}, 5NO_3H) = C_{12}H_{10}O_{10}(NO_3H)_5 + 5H_2O$	+ 55000	+ 52000
e	$(C_6H_{10}O_5, NO_3H) = C_6H_8O_4(NO_3H) + H_2O$	+ 12000	—

Mehrere dieser Körper sind besonders deshalb von Interesse, weil wir dieselben bei der eingehenderen Besprechung der Explosivkörper mehrfach zu erwähnen haben werden.

g. Die latenten Schmelz- und Verdampfungswärmen einiger Substanzen.

Da man nicht selten bei Berechnung des Wärmeerfolges chemischer Vorgänge Aenderungen des Aggregatzustandes berücksichtigen muss, zumal, wenn es sich darum handelt, mit Hülfe thermochemischer Zahlen das Resultat einer Reaction nach dem Princip der Maximalarbeit der Affinität voraus zu berechnen, so theilen wir im Nachstehenden eine Zusammenstellung der wichtigsten hier in Betracht kommenden Werthe mit. Diese Zahlen sind insofern von derselben Bedeutung, wie die Wärmetönungen, durch welche die Affinitätsunterschiede gemessen werden, weil über das Zustandekommen einer Reaction die entwickelte Gesammtwärme[1]) entscheidet; ohne Unterschied ob dieselbe aus Affinitäten oder aus Aggregatsänderungen oder aus sonst einer Ursache stammt.

[1]) Streng genommen entscheidet über den Gang einer Reaction der Eintritt des Maximums der Entropie. (Man sehe den Begriff der Entropie Bd. 2, I, A, S. 5.)

α. Schmelzwärmen.

Name der Substanz	Formel	Atom-gewicht	Schmelzwärme	Beobachter
Brom	Br	80	— 130 Cal.	R(egnault)
Jod	J	127	— 1490	R.
Schwefel	S	32	— 300	P(erson)
Phosphor	P	31	— 150	P.
Quecksilber	Hg	200	— 560	P.
Blei	Pb	207	— 1600	P.
Wismuth	Bi	210	— 2600	P.
Zinn	Sn	118	— 1680	P.
Cadmium	Cd	112	— 1300	P.
Silber	Ag	108	— 230	P.
Platin	Pt	98,6	— 2680	Violle
Wasser	H_2O	18	— 1430	Desains
Salpetersäureanhydrid . . .	N_2O_5	108	— 8280	B(erthelot)
Schwefelsäure (Monohydrat)	SO_4H_2	98	— 860	B.
Schwefelsäure (Bihydrat) .	SO_4H_2, H_2O	116	— 3680	B.
Unterphosphorigesäurehydrat	$P_2O, 3H_2O$	132	— 4000	T(homsen)
Phosphorigesäurehydrat . .	$P_2O_3, 3H_2O$	164	— 6200	T.
Phosphorsäurehydrat . . .	$P_2O_5, 3H_2O$	196	— 5000	T.
Naphtalin	$C_{10}H_8$	128	— 4600	Alluard
Ameisensäure	CH_2O_2	46	— 2430	B.
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	— 2500	B.
Salpetersaures Kalium . .	NO_3K	101	— 4800	P.
Salpetersaures Natrium . .	NO_3Na	85	— 5300	P.

β. Verdampfungswärme einiger Substanzen, gültig für die Bildung von 22,32 Liter Dampf bei 760 mm Druck.

Name der Substanz	Formel	Moleculargewicht (giebt 22,32 l. Dampf)	Verdampfungswärme	Beobachter
Brom (flüssig) . . .	Br_2	160	7200	R(egnault)
Jod (flüssig)	J_2	254	6000	F(avre)
Schwefel (flüssig) . .	S_2	64	4600	F.
Quecksilber	Hg	200	15400	F.
Wasser	H_2O	18	9650	R.
Ammoniak	H_3N	17	4400	
Stickoxydul	N_2O	44	4400	F.
Untersalpetersäure .	NO_2	46	4300	B.
Salpetersäureanhydrid (flüssig)	N_2O_5	108	4800	B.

Name der Substanz	Formel	Moleculargewicht (giebt 22,32 l Dampf)	Verdampfungswärme	Beobachter
Schweflige Säure . .	SO_2	64	6200	F.
Zinnchlorür	$Sn Cl_2$	260	7600	R.
Phosphorchlorür . .	$P Cl_3$	137,5	6900	R.
Arsenchlorür . . .	$As Cl_3$	181,5	8400	R.
Kohlensäure (fest) .	CO_2	44	6100	F.
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	76	6400	R.
Cyanwasserstoffsäure	CNH	27	5700	B.
Chlorcyan	$CNCl$	61,5	8300	B.
Amylen	$C_5 H_{10}$	70	5250	B.
Benzol	$C_6 H_6$	78	7200	R.
Terpentinöl	$C_{10} H_{16}$	136	9400	R.
Citren	$C_{10} H_{16}$	136	9500	R.
Chloräthyl	$CH_3 . CH_2 Cl$	64,5	6450	R.
Jodäthyl	$CH_3 . CH_2 J$	156	7500	R.
Methylalkohol . . .	$CH_3 . OH$	32	8450	R.
Aethylalkohol . . .	$CH_3 . CH_2 . OH$	46	9800	R.
Amylalkohol . . .	$CH_3 . 4 CH_2 . OH$	88	10700	R.
Cetylalkohol	$C_{16} H_{33} . OH$	242	14100	F(avre) u. S(ilberm.)
Aldehyd	$C_2 H_4 O$	44	6000	B.
Aceton	$C_3 H_6 O$	58	7500	R.
Ameisensäure . . .	$CH_2 O_2$	46	5600	F. u. S.
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	60	7250	B.
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	88	10100	F. u. S.
Valeriansäure . . .	$C_5 H_{10} O_2$	102	10600	F. u. S.
Ameisensäure-Methyläther	$CH_2 . CH_2 O_2$	60	7000	A(ndrews)
Essigs.-Methyläther .	$CH_2 . C_2 H_4 O_2$	74	7900	A.
Butters.-Methyläther	$CH_2 . C_4 H_8 O_2$	102	8900	F. u. S.
Ameisens.-Aethyläther	$C_2 H_4 . CH_2 O_2$	74	7800	A.
Essigs.-Aethyläther .	$C_2 H_4 C_2 H_4 O_2$	88	10900	R.
Oxalsäure-Aethyläther	$2 C_2 H_4 . C_2 H_2 O_4$	146	10600	A.
Aethyläther	$C_2 H_4 . C_2 H_6 O$	74	6700	R.
Chloralhydrat . . .	$C_2 H Cl_3 O . H_2 O$	165,5	21900	B.
Chloral	$C_2 H Cl_3 O$	147,5	8000	B.

7. Ueber die Ableitung der nicht direct beobachteten Zahlen.

Ein ziemlich grosser Theil der im vorhergehenden Paragraphen mitgetheilten Zahlen ergiebt sich unmittelbar aus den calorimetrischen Messungen, andere müssen aus anderen Beobachtungen nach dem Satze abgeleitet werden: Kommt keine äussere Energie ins Spiel, so ist die bei irgend einem Processe erzeugte oder absorbirte Wärmemenge einzig und allein vom Anfangs- und Endzustande abhängig und bleibt dieselbe, welches auch die Art und die Folge der Zwischenzustände sein mag.

Ein sehr instructives und durch seine Complication interessantes Beispiel aus der Gruppe a. giebt die Ermittelung der Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn sich zwei Molecüle Wasserstoff mit einem Molecül Schwefel zu einem Molecül Schwefelwasserstoff vereinigen. Zu diesem Zwecke wurde die Reaction von mit Wasserdampf gesättigtem Schwefelwasserstoffgase auf eine Lösung von Jod in stark verdünnter Jodwasserstoffsäure untersucht. Die Reaction geht glatt vor sich, und der Schwefel wird im gelben, elastischen Zustande ausgeschieden. Durch einen besonderen Vorversuch überzeugte sich Thomsen, dass bei Lösung von festem Jod in Jodwasserstoffsäure kein Wärmephänomen stattfand. Die bei obigem Versuche entwickelte Wärme würde also ebenso gross gewesen sein, als wenn man Schwefelwasserstoff hätte auf Jod wirken lassen, das in Wasser gelöst gewesen wäre. Es ergab sich:

$$(J_2, Aq, SH_2) = 21830.$$

Es bildet sich hierbei $2\,JHAq$ und S, letzterer fällt aus.

Demnach ist die bei obigem Processe entwickelte Wärmemenge gleich der, die bei Bildung von $2\,JHAq$ aus $2\,(J, H, Aq)$ entsteht, vermindert um die Wärmemenge, welche zur Zersetzung des H_2S in H_2 und S aufgewendet worden ist.

Thomsen drückt dies durch die Formel aus:

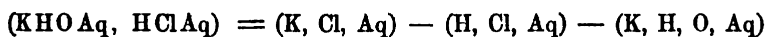
$$(J_2, Aq, SH_2) = 2\,(H, J, Aq) - (H_2, S) \quad \ldots\ldots \quad 8)$$

Es gilt also nunmehr, die Wärmemenge kennen zu lernen, die bei Herstellung einer wässerigen Jodwasserstoffsäurelösung aus den drei Bestandtheilen H, J und Aq frei wird. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Reaction von Chlor auf eine verdünnte Jodkaliumlösung bestimmt; bekanntlich entsteht hierbei eine verdünnte Chlorkaliumlösung, in der das Jod nur zum Theil gelöst bleibt. Die Anzahl Calorien, welche frei wird, besteht aus den Verbindungswärmen von Kalium mit Chlor vermindert um die Verbindungswärme von Kalium und Jod. Es ist also:

$$(KJAq, Cl) = (K, Aq, Cl) - (K, Aq, J) \quad \ldots\ldots \quad 9$$

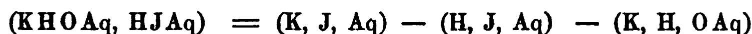
Da diese Reactionen wiederum nicht unmittelbar auf ihren calorischen Effect untersucht waren, so musste man den Werth derselben ebenfalls berechnen. Dies kann geschehen, da man weiss, dass die Wärmeentwickelung bei Neutralisation einer verdünnten Kalilösung mit einer verdünnten Chlor- oder Jodwasserstofflösung aus der Differenz der Wärmequantitäten besteht, welche zur Bildung einer wässerigen Chlor- resp. Jodkaliumlösung und zur Bildung der Chlor- resp. Jodwasserstoffsäure nöthig sind, und der Wärmemenge, die bei der Entstehung einer wässerigen Kalilösung frei wird.

Es ist also:



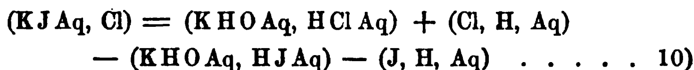
$$(KHO Aq,\ HCl Aq) = (K, Cl, Aq) - (H, Cl, Aq) - (K, H, O, Aq)$$

und:



$$(KHO Aq,\ HJ Aq) = (K, J, Aq) - (H, J, Aq) - (K, H, O Aq)$$

und demnach ist:



$$(KJ Aq, Cl) = (KHO Aq,\ HCl Aq) + (Cl, H, Aq) - (KHO Aq,\ HJ Aq) - (J, H, Aq) \quad . . . . . \quad 10)$$

Die Neutralisationswärmen $(KHO_2 Aq, HCl Aq)$ und $(KHO_2 Aq, HJ Aq)$ und ebenso $(KJ Aq, Cl)$ sind unmittelbar bestimmt. Die Grösse (H, Cl, Aq) ist hervorgegangen aus der Wärmemenge, welche bei Bildung von trocknem, gasförmigem HCl aus trocknem, gasförmigem H und Cl entsteht und aus der Absorptionswärme dieses Gases in Wasser. Es fand sich:

$$(H, Cl) = 22000,$$
$$(HCl, Aq) = 17314.$$

Daraus folgt:

$$(H, Cl, Aq) = (H, Cl) + (HCl, Aq) = 39300.$$

Demnach ist:

$$J, H, Aq) = (KHO Aq, HCl Aq) - (KHO Aq, HJ Aq) + (Cl, H, Aq) - (KJ Aq, Cl)$$
$$J, H, Aq) = 13750 - 13675 + 39300 - 26210$$
$$J, H, Aq) = 13170$$

Der Versuch hatte nun ferner ergeben:

$$(J_2, Aq, SH_2) = 21830.$$

Demnach ist endlich:

$$H_2S = 2 . 13170 - 21830 = 4510 \text{ Cal.}$$

Diese Zahl bezieht sich auf die Bildung von Schwefelwasserstoffgas aus weichem, amorphem Schwefel und Wasserstoffgas.

Auf ähnliche, wenn auch nicht immer so complicirte Weise sind auch andere nicht beobachtete Zahlen und Beobachtungen abgeleitet.

Die Thomsen'schen Zahlen gestatten auch mehrfach gegenseitige

Controlen; dies wird folgendes Beispiel zeigen. Die Neutralisation ein Molecüles Schwefelsäure durch Baryt giebt [1]):



$$(BaO_2H_2Aq, H_2SO_4Aq) = 36895 \text{ Cal.}$$

Analog giebt die Neutralisation eines Molecüles Schwefelsäure durch

R	$(R_2O_2H_2Aq, HSO_4Aq)$
Natron	31378
Kali	31288
Thalliumoxyd . .	31095
Ammoniak . . .	28152

Analog kann die bei Zersetzung der schwefelsauren Salze dur Baryt stattfindende Wärmemenge calorimetrisch ermittelt werden.

Nun ist aber die so gefundene Wärmetönung gleich der Differe der Wärmetönung bei Bildung des Baryumsulphates und der übrig Sulphate, also muss:





$$(R_2SO_4Aq, BaO_2H_2Aq) = (BaO_2H_2Aq, H_2SO_4Aq) - (R_2O_2H_2Aq, H_2SO_4Aq) \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 1$$

sein. Nachstehende Tabelle zeigt, wie trefflich die Versuchsergebnis Thomsen's diese Relation bestätigen.

R	(R_2SO_4Aq, BaO_2H_2Aq)	$(Ba_2O_2H_2Aq, H_2SO_4Aq) - (R_2O_2H_2Aq, H_2SO_4Aq)$	Differen
Na	5492 Cal.	5518 Cal.	+ 26
K	5632	5608	— 24
Tl	5728	5801	+ 73
Am	8792	8744	— 48

Die schöne Uebereinstimmung, welche fast alle Thomsen'sch Zahlen unter einander zeigen, lässt erkennen, dass wir es jedenfalls mi destens mit relativ sehr genauen Werthen zu thun haben. Wahrschei lich kommen aber auch Thomsen's Angaben dem absolut Richtigen a nächsten. Bezüglich der Details verweisen wir auf die Originalabhan lungen [2]).

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 143, S. 358.

[2]) Nach einer von Herrn J. Thomsen dem Verf. in höchst liebenswürdiger We übermittelten Zusammenstellung lassen wir hier eine Uebersicht über die wichtig Arbeiten dieses verdienstvollen Forschers auf dem Gebiete der Thermochemie folg Liegen über denselben Gegenstand auch neuere Arbeiten von Berthelot oder Lougu nine vor, so haben wir die Ortsangaben für dieselben unter der Chiffre: B.(erthel oder L.(ouguinine), C.(omptes) r.(endus), B.(and) x, S.(eite) y beigefügt:

8. Die Affinität nach Multiplen gemeinsamer Constanten.

Bei der Durchsicht obiger Zahlenreihen erscheint es besonders auffällig, dass in vielen Fällen die Wärmeentwickelungen der chemischen Processe als einfache Multiplen gemeinschaftlicher Constanten auftreten.

Grundzüge eines thermochemischen Systems. Pogg. Ann. Bd. 88, S. 349, Bd. 90, S. 261, Bd. 91, S. 83. Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten der Alkalien und Säuren gegen Wasser und über die Neutralisation.

Ueber die Affinität mit besonderer Rücksicht auf die chemischen Zersetzungen. Pogg. Ann. Bd. 92, S. 34. (B. Ann. de chim. et de phys. 5. Serie, Bd. 4, S. 5 und 141.)

I. Ueber die Berthollet'sche Affinitätstheorie. Pogg. Ann. Bd. 138, S. 65.

II. Ueber die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods, Fluors und Cyans. Pogg. Ann. Bd. 138, 201. (B. C. r. B. 78. S. 1085, 1092.)

III. Ueber die Säuren des Schwefels und Selens. Pogg. Ann. Bd. 138, S. 497. (B. C. r. B. 78, S. 1175, 1247.)

IV. Ueber die Säuren des Bors, Siliciums, Titans, Zinns und Platins und die entsprechenden Fluor- und Chlorverbindungen. Pogg. Ann. Bd. 139, S. 193.

V. Ueber die Säuren des Stickstoffs, Phosphors und Arsens. Pogg. Ann. Bd. 140, S. 85. (B. C. r. B. 78, S. 99, 162 und 205; Bd. 71, S. 677.)

VI. Ueber die Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure. Pogg. Ann. Bd. 140, S. 497. (B. C. r. B. 81, S. 809 und 1011.)

VII. Ueber die Chromsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure. Pogg. Ann. Bd. 140, S. 513.

Diese vorstehend genannten Abhandlungen enthalten die calorimetrischen Messungen über die Neutralisation der Säuren. Die Resultate sind zusammengestellt unter dem Namen:

VIII. Zusammenstellung der Resultate bezüglich der Neutralisation und Basicität der Säuren. Pogg. Ann. Bd. 140, S. 530.

IX. Ueber die specifische Wärme der Salzlösungen. Pogg. Ann. Bd. 142, S. 357. Dies ist eine Vorarbeit für die Untersuchung:

X. Ueber die bei der Neutralisation der Basen sich entwickelnde Wärme. Pogg. Ann. Bd. 143, S. 354 und 497.

A. Li, Na, K, Tl, Ba, Sr, Ca, NH_3, S. 356.
B. Mg, Mn, Ni, Co, Fe, Cd, Zn, Cu, S. 377.
C. Br, Al, Cr, Fe, S. 497.
D. Pb, Hg, Ag, Au, S. 508.
E. Organische Basen, S. 521.
F. Zusammenstellung der Resultate, S. 523. (B. C. r. B. 78, S. 1177.)

An diese Reihe von Untersuchungen über das Neutralisationsphänomen schliessen sich noch einige andere, deren Resultate zwar publicirt worden sind, deren Detail aber erst später folgen soll. Es sind dies die Notizen:

Ueber die Constitution der Kieselsäure und Flusssäure in wässeriger Lösung. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd, 3, S. 593.

Ueber die Basicität und Constitution der Ueberjodsäure. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. 6, S. 2,

Untersuchung über die Wärmetönung beim Auflösen verschiedener fester, flüssiger und luftförmiger Körper in Wasser. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. 6, S. 710. (B. Ann. de chim. et de phys. 5. Serie, Bd. 4, S. 445.)

Die Neutralisationsphänomene der Oxyde des La, Ce, Di, Y und Er. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. 7, S. 31.

Ueber die Basicität und Constitution der Jodsäure. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. 7, S. 112.

Ueber die Neutralisation. Journal für prakt. Chemie. 2. Folge. Bd. 13, S. 241.

Schon ziemlich früh (1854) wurde Thomsen[1]) bei seinen Unter-suchungen auf dieses eigenthümliche Phänomen aufmerksam. Er zeigte nämlich damals, dass die Werthe (R, O, SO_3, Aq) als Multiple einer und derselben Grösse auftreten, es ist nämlich:

für R =	(R, O, SO_3 Aq)
Zn	6 . 1145
Fe	5 . 1129
Pb	4 . 1120
Cu	3 . 1120
Ag	1 . 1126

und fügt hinzu:

„Die nämliche Zahl tritt als Grundzahl hervor in den thermodyna-mischen Aequivalenten der Metalle, worauf ich später einmal zurück-kommen werde.“

Setzt man O = 16, so ist die Constante im Mittel 16 . 1130 = 1808[0]

Dieselbe Zahl und ähnliche treten nun, wie wir sehen werden, a[n] vielen Stellen ebenfalls deutlich hervor.

Wir führen nach Thomsen[2]) einige der auffälligsten Thatsache[n] der Art hier an, welche deutlich erkennen lassen, dass wir es hier m[it]

An diese obengenannten Abhandlungen schliessen sich die Untersuchungen über d[ie] Affinität der Metalloide, und zwar:

XI. Ueber die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloiden: Chlor, Brom, Jod, Sauer-stoff, Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff. Pogg. Ann. Bd. 148, S. 177 u. 3[68]
XII. Oxydations- und Reductionsmittel. Pogg. Ann. Bd. 150, S. 31.
XIII. Fortgesetzte Untersuchungen über einige Oxydations- und Reductionsmittel. Pogg. Ann. Bd. 151, S. 194.
Ueber die Constitution der Chlorwasserstoffsäure. Pogg. Ann. Jubelband, S. 1[..]
XIV. Die Sauerstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods. Journ. für prakt. Chem. 2. Folge. Bd. 11, S. 133.
XV. Die Säuren des Phosphors und Arsens. Journ. f. prakt. Chem. 2. Folge. Bd. 11, S. 1[..]

Hieran schliessen sich endlich die Untersuchungen über die Affinität der Metalle für Sauerstoff, Chlor, Jod u. s. f., nämlich:

XVI. Lithium, Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium. Journ. für prakt. Chem. 2. Folge. Bd. 11, S. 233.
XVII. Quecksilber. Bd. 11, S. 261.
XVIII. Mangan, Zink, Cadmium, Eisen. l. c. Bd. 11, S. 402.
XIX. Blei, Thallium. l. c. Bd. 12, S. 85.
XX. Kupfer, Silber. l. c. Bd. 12, S. 271.
XXI. Gold. l. c. Bd. 13, S. 337.
XXII. Nickel, Kobalt. l. c. Bd. 14, S. 413.
XXIII. Zinn. l. c. Bd. 14, S. 429.
XXIV. Platin und Palladium. l. c. Bd. 15, S. 435.
XXV. Magnesium, Calcium, Strontium, Barium l. c. Bd. 16, S. 97 bis 124.
XXVI. Die Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. X, S. 117 bis 1023.

[1]) Pogg. Ann. Bd. 92, S. 44 (alte Bezeichnung, O = 1 gesetzt).

[2]) Thomsen: Das Phänomen der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Con-stanten. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. 5, S. 170 bis 181. Ueber die gemein-schaftliche Affinitätsconstante. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. 6, S. 239 bis 24[.] Ueber die Multiplen in den chemischen Wärmetönungen. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. 7, S. 452 bis 461.

einer Gesetzmässigkeit zu thun haben, deren häufige Erfüllung kein Zufall sein kann.

α. Bildung gasförmiger Producte aus gasförmigen Bestandtheilen.

Stickoxydul und unterchlorige Säure entsprechen beide derselben Formel und bilden sich beide unter Wärmeabsorption und zwar ist:

$$(N_2, O) = -18320$$
$$(Cl_2, O) = -18040.$$

Ferner geschieht die Bildung folgender gasförmiger Producte aus gasförmigen Bestandtheilen mit folgenden Wärmevorgängen:

Chlorwasserstoffsäure	(H, Cl)	$= + 1 . 22000$
Stickoxyd	(N, O)	$= - 2 . 22015$
Salpetrige Säure	(N_2, O_3)	$= - 3 . 22020$
Acetylen (aus Aetylen und Wasserstoff) .	$(H_2, C_3 H_2)$	$= + 2 . 22065$
Kohlensäure (aus Kohlenoxydgas und Sauerstoff)	(CO, O)	$= + 3 . 22266$

Die Bildung von Untersalpetersäure und von Wasserdampf durch Oxydation von Stickoxyd resp. Wasserstoff durch Hinzutritt von einem Atom O giebt:

Untersalpetersäure . .	(NO, O)	$= 1 . 19568$
Wasserdampf	(H_2, O)	$= 3 . 19310$

β. Gasförmige Molecüle in wässeriger Lösung.

Folgende Reactionen lassen sich in ihren Resultaten aus den Formeln leicht übersehen:

$$(NH_3, H_2S, Aq) = 1 . 19375$$
$$(NH_3, HCl, Aq) = 2 . 19015$$
$$(NH_3, HJ, Aq) = 2 . 19955$$
$$(NH_3, HBr, Aq) = 2 . 20325$$
$$(H_2, Cl_2, Aq) = 4 . 19660$$

Die weiter angeführten Fälle sind nur Lösungs- oder Absorptionswärmen, aber auch diese zeigen ein ähnliches Verhalten:

(HCl, HCl, Aq)	$= 2 . 17320$	
(HJ, HJ, Aq)	$= 2 . 19210$	
(HBr, HBr, Aq)	$= 2 . 19940$	
(H_2S, H_2S, Aq)	$= 1/2 . 19000$	
(H_2O, H_2O, Aq)	$= 1 . 19320$	(lat. Dampfwärme) nach Regnault
(Cl_2O, Cl_2O, Aq)	$= 1 . 18880$	

Etwas kleinere Zahlen für die Constante findet man, wenn man die Wärmetönungen bei der Oxydation von schwefliger Säure, Kohlenoxyd, Stickoxyd zu verdünnten wässerigen Lösungen von Schwefelsäure, Kohlensäure, Salpetersäure und Salpetriger Säure mit einander vergleicht. Es ist:

$$(SO_2, O, Aq) = 4 \,.\, 17833$$
$$(CO, O, Aq) = 4 \,.\, 18172$$
$$(N_2O_2, O_3, Aq) = 4 \,.\, 18235$$
$$(N_2O_2, O_2, Aq) = 3 \,.\, 18218$$
$$(N_2O_2, O, Aq) = 2 \,.\, 18170$$

Auch die Wärmetönungen bei Absorption der gasförmigen Oxyde des Schwefels und des Stickstoffs durch Wasser lassen sich als Multiplen einer gemeinsamen Constante auffassen:

$(S_2O_4, Aq) = 1 \,.\, 15400$	
$(N_2O_4, Aq) = 1 \,.\, 15500$	
$(N_2O_3, Aq) = 1 \,.\, 14260$	Berthelot
$(N_2O_5, Aq) = 2 \,.\, 14900$	Berthelot
$(N_2O_5, H_2O) = 1 \,.\, 14800$	Condens. von 1 Mol. gasf. Salpetersäureanhydrid durch 1 Mol. H_2O
$(N_2O_6H_2, Aq) = 1 \,.\, 15000$	Mischung von Salpetersäureanhydr. mit viel Wasser

γ. Oxydationen in wässerigen Lösungen.

Wenn man eine wässerige Lösung von salpetriger Säure durch freien Sauerstoff oxydirt, so ist hierbei die Wärmetönung die Differenz zwischen der Wärmemenge, welche bei Bildung einer verdünnten Salpetersäure und der salpetrigen Säure entsteht. Für diese und einige analoge Processe ist nun:

$$(N_2O_3Aq, O_2) = (N_2, O_5, Aq) - (N_2, O_3, Aq) = 2 \,.\, 18200$$
$$(N_2O_4Aq, O) = (N_2, O_5, Aq) - (N_2O_4, Aq) = 1 \,.\, 18300$$
$$(Cl_2H_2Aq, O_2) = (Cl_2, O_2, H_2, Aq) - (Cl_2, H_2, Aq) = -1 \,.\, 18860$$
$$(S_2O_5Aq, O) = (S_2, O_6, Aq) - (S_2, O_5, Aq) = 4 \,.\, 18427$$
$$(PO_3H_3Aq, O) = (P, O_4, H_3Aq) - (P, O_3, H_3, Aq) = 4 \,.\, 18425$$

Auch die Wärmetönungen bei einigen Oxydationen fester Oxyde, wie Chromoxydhydrat zu Chromsäure, Manganhyperoxyd zu Uebermangansäure und Eisenoxydulhydrat zu Eisenoxydhydrat erscheinen als Multiplen der nämlichen Constante. Es ist z. B.:

$$(2\,CrO_3H_3, O_3, Aq) = (Cr_2, O_6, Aq) - (Cr_2, O_3, H_2) = 1 \,.\, 18868$$
$$(2\,MnO_2H_2, O_3, Aq) = (Mn_2, O_7, Aq) - (Mn_2, O_4, H_2) = -3 \,.\, 18587$$
$$(2\,FeH_2O_2, O) = (Fe_2, O_3, H_2) - (Fe_2, O_2, H_2) = +3 \,.\, 18193$$

δ. Reactionen von Chlor oder Wasserstoff auf wässerige Lösungen.

Die Wärmetönung bei Einwirkung von Chlor auf salzsäurehaltige Lösungen von Eisen- oder Zinnchlorür, sowie auf Quecksilberchlorür und schweflige Säure, und ebenso die Reactionen von Wasserstoff auf wässerige Lösungen von Chlor, Brom oder Wasserstoffsuperoxyd erscheinen als Vielfache derselben Constanten. Es ist:

$$(2\,FeCl_2\,.\,Cl_4H_4Aq, Cl_2) = 3\,.\,18507$$
$$(SnCl_2\,.\,Cl_4H_2Aq, Cl_2) = 4\,.\,19005$$
$$(Hg_2Cl_2, Aq, Cl_2) = 2\,.\,18537$$
$$(SO_2Aq, Cl_2) = 4\,.\,18478$$
$$(Br_2Aq, H_2) = 3\,.\,18551$$
$$(Cl_2Aq, H_2) = 4\,.\,18419$$
$$(H_2O_2Aq, H_2) = 5\,.\,18286$$

ε. Substitutionen.

Molecüle, welche nach analogen Formeln zusammengesetzt sind, wie z. B. N_2O_5 und J_2O_5, NO_3H und JO_3H, H_2S und H_2O, ferner CS_2 und CO_2, kann man als durch Substitution aus einander hervorgegangen ansehen. Die Wärmetönung, welche einer solchen Substitution entspricht, ist gleich der Differenz der Bildungswärme zweier solcher Molecüle. Die Substitution des einen Schwefelatoms im Schwefelwasserstoffgas H_2S durch ein Atom Sauerstoff würde H_2O, Wasserdampf geben, und die Wärmetönung, von welcher diese Substitution begleitet wäre, müsste gleich der Differenz der Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs und des Wasserdampfes aus ihren Elementen, also gleich $(H_2, S) - (H_2, O)$ sein.

Es ist für[1]):

Kryst. Anhydrid $(J_2, O_5) - (N_2, O_5) = 44960 - (-32120)^* = 4\,.\,19270$,

Hydrat . . . . $(J, O_3, H) - (N, O_3, H) = 57880 - 18980^* = 3\,.\,19293 - 1\,.\,18980 = 2\,.\,19450$,

Wässerige Lösung $(J_2, O_5, Aq) - (N_2, O_5, Aq) = 43060 - (-15400)^* = 3\,.\,19487$,

Kaliumsalz . . $(J_2, O_6, K_2, Aq) - (N_2, O_6, K_2, Aq) = 3\,.\,19513$.

Während hier ein Unterschied zwischen wässeriger Lösung einerseits und Anhydrid oder Hydrat andererseits hervortritt, ist dies bei Substitution von Schwefel an die Stelle des Stickstoffs bei Uebergang von Untersalpetersäure in schweflige Säure nicht der Fall. Jede Ver-

---

[1]) Die mit einem Sternchen bezeichneten Zahlen sind von Berthelot, die mit zwei Sternchen von Favre, die übrigen von Thomsen bestimmt.

tretung eines Atoms N durch ein Atom S ist von einer Wärmetönu begleitet, welche gleich dem Fünffachen der wiederholt gefundenen Co stanten ist. Es ist:

Gasförmige Säure $(S, O_2) - (N, O_2) = 71070^{**} - (-24630)^{*}$
$= 5 \,.\, 19140,$

Condensirte Säure $(S, O_2) - (N, O_2) = 77270 - (-20300)$
$= 5 \,.\, 19514,$

Wässerige Lösungen $(S, O_2, Aq) - (N, O_2, Aq) = 78770 - (-168$
$= 5 \,.\, 19130.$

Analog zeigt sich bei einigen Stickstoff- und Kohlenstoffverbindung dass die Wärmetönung für jedes durch 2 Wasserstoffatome verdräng Sauerstoffatom gleich dem Zweifachen der nämlichen Constanten i Es ist:

Gase $(N_2, H_6) - (N_2, O_3) = 3 \,.\, 2 \,.\, 19913$
Wässerige Lösungen $\begin{cases}(N_2, H_6, Aq) - (N_2, O_3, Aq) = 3 \,.\, 2 \,.\, 20350 \\ (N, H_5, O, Aq) - (N, O_3, H, Aq) = 2 \,.\, 2 \,.\, 19258\end{cases}$

$$(C, H_4) - (C, O_2) = -2 \,.\, 2 \,.\, 18300$$
$$(C_2, H_4, O_2) - (C_2, O_4) = -2 \,.\, 2 \,.\, 19926.$$

Auch ist die bei Bildung von Wasserdampf entstehende Wä $(H_2, O) = 3 \,.\, 19310.$

Aehnlich ist:

Gasförmig $(H_2, O) - (Cl_2, O) = 2 \,.\, 2 \,.\, 189$
Wässerige Lösungen $(H, O, H, Aq) - (H, O, Cl, Aq) = 1 \,.\, 2 \,.\, 192$

Die Substitution von einem Atom Chlor durch ein Atom Wasser entspricht also hier einer negativen Wärmetönung, deren Betrag gl dem Zweifachen der Constanten ist. Auch ist es bemerkenswerth, d die Bildungswärme der wässerigen Chlorwasserstoffsäure:

$$(Cl, H, Aq) = 2 \,.\, 19660$$

gleich der nämlichen Grösse ist.

Thomsen[1]) macht ferner noch darauf aufmerksam, dass, weil:

Flüssiges Anhydrid $(N_2, O_5) = -40360$ (nach Berthelot),
Flüssiges Wasser $(H_2, O) = +68360$ (Thomsen)

ist, der Substitution von 10 Wasserstoffatomen durch 2 Stickstoffatome:

$$(H_{10}, O_5) - (N_2, O_5) = 10 \,.\, 2 \,.\, 19108.$$

entspricht.

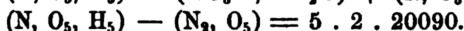
Ferner ist:

$(N, O_3, H) = 1 \,.\, 18980$ (Berthelot),
$(NO_3H, 2H_2O) = 4840$ (Thomsen).

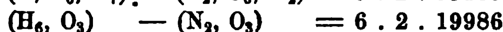
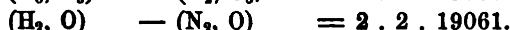
---

1) Ber. der Deutsch. Ges. Bd. 7, S. 458.

Demnach ergiebt sich, da:


$$(N, O_5, H_5) = (NO_3H, 2H_2O) + (N, O_3, H) + (H_4, O_2)$$

$$(N, O_5, H_5) - (N_2, O_5) = 5 . 2 . 20090.$$

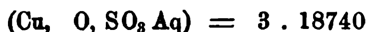
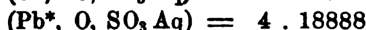
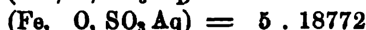
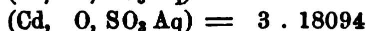
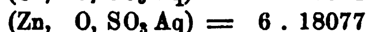
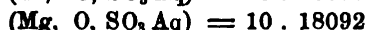
Aehnlich findet er:


$$(N, O_6, H_7) - (N_2, O_6, H_2) = 5 . 2 . 19183$$

$$(H_6, O_3) - (N_2, O_3) = 6 . 2 . 19986$$

$$(H_2, O) - (N_2, O) = 2 . 2 . 19061.$$

Diese Zusammenstellung scheint dafür zu sprechen, dass, wenn Stickstoff durch Wasserstoff ersetzt wird, jedem eintretenden Wasserstoffatome eine Wärmeentwickelung entspricht, welche das Zweifache der Constanten ist, mag das Atom N durch 1, durch 3 oder durch 5 Atome Wasserstoff ersetzt werden [1]).

ζ. Substitution eines Metalles durch ein anderes.

Besonders deutlich zeigt sich die Erscheinung der Wärmetönung nach multiplen Constanten, wenn man die Bildung analoger Salze der Metalle, also die Substitution eines Metalles durch ein anderes, mit einander vergleicht. Besonders macht Thomsen auf die Wärmetönung bei Bildung folgender Sulphate aufmerksam [2]):


$$(Cu, O, SO_3 Aq) = 3 . 18740$$

$$(Pb^*, O, SO_3 Aq) = 4 . 18888$$

$$(Fe, O, SO_3 Aq) = 5 . 18772$$

$$(Cd, O, SO_3 Aq) = 3 . 18094$$

$$(Zn, O, SO_3 Aq) = 6 . 18077$$

$$(Mg, O, SO_3 Aq) = 10 . 18092$$

Der Stern bezeichnet, dass das gebildete Bleisulphat als wässerige Lösung gedacht wird.

Werden die Metalle z. B. durch Magnesium aus ihren Lösungen verdrängt, so ist die Wärmeentwickelung bei Einsetzung von:


Mg für Zn = 4 . 18115

Mg „ Fe = 5 . 17412

Mg „ Pb = 6 . 17562

Mg „ Cu = 7 . 17814

Mg „ Cd = 7 . 18090

Nahezu dieselben Zahlen gelten auch für die Ersetzung der Metalle durch einander in anderen Salzen, als in den Sulphaten.

Das Princip der Wärmetönung nach Multiplen derselben Constanten ist auch bei einigen Haloidverbindungen der Metalle zu erkennen.

---

1) A. a. O., S. 459.

2) Genaueres über die Ableitung dieser Zahlen sehe man: Das Phänomen der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten. Ber. der Deutsch. chem. Ges. Bd. 5, S. 376 u. s. f. Man sehe auch die im nächsten Capitel bei Besprechung des Favre'schen Satzes mitgetheilten Zahlwerthe.

Es ist z. B.:

$$\left.\begin{array}{l}(Sn, Cl_2) = 80790 = 9 . 8976 \\ (Fe, Cl_2) = 82050 = 9 . 9117 \\ (Hg_2, Cl_2) = 82250 = 9 . 9140 \\ (Pb, Cl_2) = 82770 = 9 . 9199\end{array}\right\} \neq \frac{9}{2} . 18200$$ [1]

$$Fe_2, Cl_6 = 192060 = 3 . 7 . 9146 \neq \frac{21}{2} . 18200$$

$$Sn, Cl_4 = 127240 = 2 . 7 . 9089 \neq 7 . 18200$$

$$Hg, Cl_2 = 63160 = 7 . 9023 \neq \frac{7}{2} . 18200$$

Während in obigen Zahlen die Verbindung mit einer gleichen Chlormenge immer die nämliche Wärmemenge entbindet, ist bei der Entstehung der drei weiterhin angegebenen Chloride die Wärmetönung der Anzahl der aufgenommenen Chlormolecüle proportional. Ferner scheinen hierher auch diejenigen Wärmeerscheinungen zu rechnen zu sein, welche auftreten, wenn bei Gold, Palladium, Platin und Quecksilber das niedere Haloidsalz durch weitere Aufnahme von 1 Molecül Chlor, Brom oder Jod in die höhere Verbindungsstufe übergeht. Nachstehende Tabelle zeigt die Grössen der hierbei entwickelten Wärmemengen.

Wärmetönung beim Uebergange der niederen in die höheren Haloidsalze.

	Chlor	Brom	Jod
Quecksilber .	6 . 8858	4 . 8822	3 . 8793
Platin . . .	5 . 8866	3 . 8983	—
Palladium . .	3 . 8797	—	—
Gold	2 . 8505	1 . 8930	—

Die Constante, die hier auftritt, ist im Mittel 8850 oder sehr nahe $\frac{18200}{2}$.

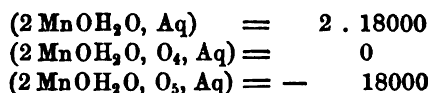
Es ist ferner:

$$\begin{array}{l}(Cu, O) = 2 . 18700 \\ (Pb, O) = 3 . 18070 \\ (Zn, O) = 5 . 17000 \\ (Ba, O) = 7 . 18600 \\ (Sr, O) = 7 . 18700 \\ (Ca, O) = 7 . 18800 \\ (Mg, O) = 8 . 18200\end{array}$$

[1]) Das Zeichen $\neq$ bedeutet: angenähert gleich.

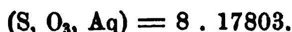
η. Einige anderweite Reactionen.

Auch zeigt sich, dass angenähert:



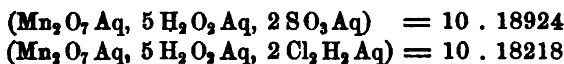
$$(2\,MnOH_2O,\ Aq) = 2\,.\,18000$$
$$(2\,MnOH_2O,\ O_4,\ Aq) = 0$$
$$(2\,MnOH_2O,\ O_5,\ Aq) = -\ 18000$$

Ebenso ist:



$$(S,\ O_3,\ Aq) = 8\,.\,17803.$$

Interessant ist ferner die Nebeneinanderstellung der Reaction des Wasserstoffsuperoxyds auf Uebermangansäure unter Gegenwart von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure:



$$(Mn_2O_7Aq,\ 5\,H_2O_2Aq,\ 2\,SO_3Aq) = 10\,.\,18924$$
$$(Mn_2O_7Aq,\ 5\,H_2O_2Aq,\ 2\,Cl_2H_2Aq) = 10\,.\,18218$$

Es entwickeln sich hier in beiden Fällen 5 Molecüle Sauerstoff, indem die Körper sich unter Bildung von Wasser, Mangansulphat oder Manganchlorür zersetzen.

ϑ. Lösungswärmen.

Auch in den Differenzen der Lösungswärme mehrerer ähnlich constituirter Haloidsalze lässt sich deutlich eine gemeinsame Constante nachweisen[1].

Es ist z. B.

Differenz der Lösungswärmen:

Li_2Cl_2	—	Na_2Cl_2	= 19240	= 6 . 3207	
Na_2Cl_2	—	K_2Cl_2	= 6520	= 2 . 3260	
Na_2Br_2	—	K_2Br_2	= 9780	= 3 . 3260	
Na_2J_2	—	K_2J_2	= 12660	= 4 . 3165	
$PbCl_2$	—	Ag_2Cl_2	= 24900	= 4 . 6225	
$PbBr_2$	—	Ag_2Br_2	= 30160	= 5 . 6032	
PbJ_2	—	AgJ_2	= 36400	= 6 . 6067	
$CaCl_2\,.\,6\,H_2O$	—	$SrCl_2\,.\,6\,H_2O$	= 3160	= 1 . 3160	
$CaBr_2\,.\,6\,H_2O$	—	$SrBr_2\,.\,6\,HO$	= 6110	= 2 . 3055	
$MgCl_2$	—	$CaCl_3$	= 18510	= 6 . 3085	
$CaCl_2$	—	$SrCl_2$	= 6270	= 2 . 3135	
$SrCl_2$	—	$BaCl_2$	= 9070	= 3 . 3023	
Al_2Cl_6	—	Fe_2Cl_6	= 90330	= 5 . 18066	= 30 . 3011
Fe_2Cl_6	—	Au_2Cl_6	= 54460	= 3 . 18153	= 18 . 3026

[1]) Herr Prof. J. Thomsen hatte die besondere Freundlichkeit, den Verfasser brieflich auf diese Eigenthümlichkeit aufmerksam zu machen.

Die Beispiele würden sich noch vermehren lassen. Unzweifelhaft ist hier eine Constante ungefähr von der Grösse 3100 zu erkennen, und es ist jedenfalls nicht zufällig, dass dieselbe fast genau der sechste Theil von der Zahl 18700 ist, welche auf den vorhergehenden Seiten so häufig als Constante bei Wärmetönungen ähnlicher chemischer Vorgänge nachgewiesen worden ist.

Thomsen resumirt schliesslich alle diese von ihm zusammengestellten Facta ungefähr mit folgenden Worten[1]:

„Zahlreiche Beispiele aus den verschiedenen Theilen der Thermochemie haben dargelegt, dass analoge chemische Processe von Wärmeerscheinungen begleitet sind, die entweder selbst Multiplen gemeinschaftlicher Constanten sind, oder deren Differenzen sich als solche Multiplen herausstellen. Bei der Verbindung der Körper ändert sich oft der physikalische Zustand derselben, diese Aenderung muss nothwendig das Resultat beeinflussen; wenn jedoch derartige Aenderungen sich compensiren, kann die totale Wärmetönung als ein Multiplum der Constanten erwartet werden. Am häufigsten wird eine solche Compensation z. B. bei Substitutionen eines Elementes für ein anderes eintreten, deshalb zeigen sich gerade die Wärmetönungen der Substitutionen als Multiplen gemeinschaftlicher Constanten."

Vielleicht ist man auch berechtigt, die directe Verbindung zweier Körper als eine Substitutionserscheinung zu betrachten, z. B. die Wasserbildung als:



$$(H_2, O) - (H_2, H_2),$$

wobei H_2 durch O ersetzt worden wäre. Es zeigt sich auch oft, dass die Verbindungswärme zweier Körper ein Multiplum der nämlichen Constanten ist, welche sonst bei der Substitution beider Substanzen beobachtet wird, zumal wenn die Bestandtheile und das Product sich in gleichen physikalischen Zuständen befinden.

Nicht selten aber vermissen wir auch solche Beziehungen bei Verbindungen und Elementen, welche sonst in ihrem chemischen Verhalten und in ihren physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit zeigen.

Auch ist es jedenfalls kein Zufall, dass das Mittel jenes gemeinschaftlichen Factors für verschiedene Processe so wenig abweichende Resultate ergiebt und ungefähr um 18500 herum schwankt. Es scheint darin eine Andeutung zu liegen, dass es sich um Vorgänge handelt, welche als Multiplen positiver oder negativer Arbeitsleistungen anzusehen sind, dass also die chemische Anziehungskraft nicht eine regellose Kraft ist, sondern als ganzes Vielfaches eines gemeinschaftlichen Grundmaasses wirkt.

Es stimmen zwar die Werthe der Constanten durchaus nicht vollständig überein, darüber aber darf man sich nicht wundern, da nur sehr

[1]) Thomsen, Ueber die Multiplen in den chemischen Wärmetönungen. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 7, S. 460.

selten die Umstände, unter denen die Vorgänge wirklich vergleichbar sind, wirklich auch ganz entsprechende sind, und nur ganz selten werden wir im Stande sein, die Energiedifferenzen in Rechnung zu ziehen, welche diesen Verschiedenheiten entsprechen.

Auf einige andere Consequenzen, die sich aus den mitgetheilten Zahlen der Wärmetönungen ergeben, wollen wir im folgenden Paragraphen aufmerksam machen.

9. Einige andere Consequenzen der mitgetheilten Zahlwerthe.

Schon ziemlich früh wurden aus den ersten, zum Theil wenig genauen thermochemischen Untersuchungen von Andrews, Hess, Favre und Silbermann eine Reihe von Sätzen abgeleitet; einige wurden bestätigt, von anderen zeigte sich, dass sie nur eine angenäherte und beschränkte Gültigkeit besitzen.

Unter anderen gehört hierher der Satz, der sich aus den Arbeiten von Favre und Silbermann[1]) zu ergeben schien: Die Wärmetönung, welche die Bildung einer in Wasser gelösten Chlorverbindung begleitet, ist stets um eine bestimmte Zahl grösser, als die bei der Entstehung der entsprechenden Jod- oder Bromverbindung entwickelte Wärmemenge.

An der Hand der neueren Bestimmungen lässt sich leicht zeigen, dass dieser Satz einerseits einer Beschränkung bedarf, andererseits aber einer wesentlichen Erweiterung fähig ist, welche denselben in nahe Verbindung mit dem Principe der Wärmetönung nach Multiplen derselben Constanten bringt[2]).

Reaction	R = Cl	R = Br	R = J	Substitution von	
				Br durch Cl	J durch Cl
(H, R, aq)[3]) .	39320	28380	13170	10940	26150
(K, R, aq) . .	101170	90230	75020	10940	26150
(Na, R, aq) . .	96510	85580	70300	10930	26210
(H_4, N, R, aq) .	86740	75800	60580	10940	26160
(Mg, 2 R, aq) .	186930	165050	134630	21880	52300

[1]) Ann. d. chim. et d. phys. 3. Serie, Bd. 37, S. 489.

[2]) Man sehe: R. Rühlmann, Die Affinitätsunterschiede des Chlors, Broms und Jods als Vielfache derselben Constanten. Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. Bd. 3, S. 461 bis 464.

[3]) Es sei mir gestattet, an dieser Stelle auf zwei störende Druckfehler in den thermochemischen Tabellen aufmerksam zu machen. Es muss heissen: Bd. 2 p. 291 Z. 14 von oben: 28380 statt 23380; p. 298 Z. 11 von oben: ($Al_2 Cl_6$, Aq) = 153690, und dann: (Al_2, Cl_6, Aq) = 475560 und (Al_2, O_3, 3 SO_3 Aq) = 451770.

Reaction	R = Cl	R = Br	R = J	Substitution von	
				Br durch Cl	J durch Cl
(Ca, 2 R, aq) .	187640	165760	135340	21880	52300
(Sr, 2 R, aq) .	195690	173810	143390	21880	52300
(Ba, 2 R, aq) .	196320	174440	144020	21880	52300
(Pb, 2 R, aq) .	75970	54410	—	21560	—
(Cu, 2 R, aq) .	62710	40830	10410	21880	52300
(Tl, 3 R, aq) .	89000	56180	10550	32820	78450
(Au, 3 R, aq) .	27270	5090	—	22180	—

Alle Zahlen, mit Ausnahme der auf Gold bezüglichen, zeigen, da bei Substitution eines Atomes Brom durch ein Atom Chlor 10940, u bei Vertretung von 1 Atom Jod durch 1 Atom Chlor 26150 Calori entwickelt werden. Werden hingegen beim Goldbromid die drei Atom Brom durch drei Atome Chlor ersetzt, so entwickeln sich nur 221 statt, wie man erwarten sollte, 32100 Calorien.

Es ist deutlich ersichtlich, dass die bei Vertretung von Brom u Jod durch Chlor in wässerigen Lösungen der Haloidsalze und Hyd säuren auftretenden Affinitätsdifferenzen genaue Vielfache ein und d selben Zahl, der Zahl 5350 sind.

Es ist nämlich:

10940 sehr nahe gleich 2 × 5350
21880 „ „ „ 4 × 5350
32820 „ „ „ 6 × 5350
26150 „ „ „ 5 × 5350
52300 „ „ „ 10 × 5350
78450 „ „ „ 15 × 5350

Der Affinitätsunterschied zwischen Chlor und Brom v hält sich zu dem zwischen Chlor und Jod wie 2 : 5.

Auch bei manchen anderen Reactionen in verdünnten Lösungen, die sich nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle von Brom oder Jod, Chlor eintritt und selbst einige Verbindungen, deren Verschiedenheit nur darin besteht, dass statt 4 nur 2 Atome Chlor in die Reaction eintreten, kann die Differenz der die Verbindung begleitenden Wärmemengen häufig als ein Multiplum der Zahl 5350 angesehen werden. Die Uebereinstimmung ist jedoch in diesen Fällen meist nicht sehr gross.

Vielleicht verdient es einige Beachtung, dass die hier auftretende Constante 5350 auch zu den beiden anderen Zahlen, welche so häufig bei dem Phänomen der Affinität nach Vielfachen derselben Constanten eine Rolle spielen, in sehr einfachem rationalen Verhältnisse steht.

Es ist nämlich:

$$5350 \cdot \frac{7}{2} = 18725$$

und

$$5350 \cdot \frac{5}{2} = 13375.$$

Auch beim Uebergange von einem Metalle zum anderen sind in der vorstehenden Tabelle constante Differenzen wahrnehmbar. So zeigt sich z. B., dass wenn man in den Hydrosäuren und Haloidsalzen ersetzt:

		so ändert sich die Bildungswärme			
		des Chlorides um	des Bromides um	des Jodides um	d. Haloidsalzes im Mittel um
1 H durch	1 K . .	61850 Cal.	61850 Cal.	61850 Cal.	61850 Cal.
	1 Na .	57190	57200	57190	57190
	1 (H_4, N)	47420	47420	47410	47420
2 H durch	1 Mg .	108290	108290	108290	108290
	1 Ca .	109000	109000	109000	109000
	1 Sr .	117050	117050	117050	117050
	1 Ba .	117680	117680	117680	117680
	1 Pb .	— 2670	— 2650	—	— 2660
	1 Cu .	— 15930	— 15930	— 15930	— 15930
3 H durch	Tl . .	— 28960	— 28960	— 28960	— 28960
	Au[1]) .	— 90690	— 80050	—	?

Schon Favre und Silbermann haben an oben mitgetheiltem Orte auf diese Eigenthümlichkeit aufmerksam gemacht und die hier auftretenden Zahlen die Moduli der Metalle genannt.

Vom Standpunkte der Chemie aus erscheint es weder besonders merkwürdig, dass jedesmal, wenn ein Jod- oder Bromatom durch ein Chloratom ersetzt wird, eine gleiche Wärmemenge entwickelt wird, noch dass dies der Fall ist, wenn eine Hydrosäure dadurch in ein Haloidsalz übergeht, dass man das Wasserstoffatom durch Metallatome ersetzt. Es sind dies beides nur neue Beweise für die längst bekannte Thatsache, dass diese sich vertretenden Elemente in den Haloidsalzen und Hydrosäuren immer genau dieselbe Stelle in der Verbindung ausfüllen.

---

[1]) Wäre (Au, Br_3, Aq) nicht + 5090, sondern — 5090, so würden sowohl die in der ersten Tabelle, als die hier mitgetheilten Zahlen gut übereinstimmen, und Gold würde keine Ausnahmestellung unter den Metallen einnehmen.

Die hier gefundenen Vertretungszahlen der Metalle gelten zum Theil auch über das Gebiet der Haloidverbindungen hinaus.

Es ist z. B.:

(K, Cl, Aq) — (Na, Cl, Aq) = + 4660 Cal.
(K, O, H, Aq) — (Na, O, H, Aq) = + 4650 Cal.

(Ca, O, Aq) — (Mg, O, Aq) = — 2500 Cal. (Ca, Cl_2, Aq) — (Mg, Cl_2, Aq) = — 2290 Cal.

(Sr, O, Aq) — (Mg, O, Aq) = + 8820 Cal. (Sr, Cl_2, Aq) — (Mg, Cl_2, Aq) = + 8760 Cal.

(Ba, O, Aq) — (Mg, O, Aq) = + 9300 Cal. (Ba, Cl_2, Aq) — (Mg, Cl_2, Aq) = + 9390 Cal.

Berücksichtigt man, dass die Zahlen (Mg, O, Aq), (Sr, O, Aq) u. s. w. durch Addition einer von Thomsen und einer von Berthelot gefundenen Zahl gebildet sind, und dass letztere nicht vollständig zuverlässig sind, so muss man die Uebereinstimmung für eine befriedigende ansehen.

Im Allgemeinen können keine ähnliche Beziehungen für die Bildungswärmen der Substanzen im festen Zustande nachgewiesen werden. Also ist nicht der feste Zustand als maassgebend für thermochemische Betrachtungen anzusehen, wie dies Berthelot darzuthun sucht.

Wir stimmen vielmehr Thomsen bei, welcher von Anfang an behauptet hat, dass die Affinitätsdifferenzen am besten im Zustande verdünnter Lösungen verglichen werden. Berthelot stützte sich bei seiner Behauptung darauf, dass die Aenderung der specifischen Wärme bei festen Körpern gering, bei Flüssigkeiten hingegen sehr bedeutend sei, dass daher die Wärmetönungen bei Bildung fester Verbindungen eher als von der Temperatur unabhängige Constante angesehen werden könnten, als dies bei Bildung gelöster Verbindungen der Fall sei, deren Wärmetönungen sich stark mit der Temperatur ändern. Auch führt er an, dass nur bei festen Verbindungen die specifische Wärme des Molecüles nahe gleich der Summe der specifischen Wärmen der Atome ist, welche das Molecül bilden (man sehe Bd. 2, S. 272).

Erfahrungsmässig handelt es sich aber bei den Verbindungswärmen meist um so grosse Wärmemengen, dass im Vergleich dazu die Aenderung, welche diese Grössen durch die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur erleiden, in den meisten Fällen ganz oder nahezu in die Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fallen.

Im Zustande vollkommener Gase, der sonst wohl der geeignetste wäre, können die Affinitäten der wenigsten Substanzen verglichen werden; auch wird, da dieser Zustand meist erst bei sehr hohen Temperaturen erreicht wird, in vielen Fällen bereits durch den später zu besprechenden Vorgang der Dissociation der Verbindungen das Resultat wiederum getrübt.

Auch ist es wohl zu beachten, dass nur elastisch oder tropfbar flüssige Substanzen auf einander reagiren können, also auch nur die auf diese Aggregatzustände bezüglichen Zahlen als Maass der Affinitäten angesehen werden können [1].

Ein anderer Satz, den man früher glaubte ausnahmslos als gültig ansehen zu können, lautet: Wenn eine Säure eine andere aus neutralen Verbindungen scheidet, so ist die Wärmetönung stets dieselbe und unabhängig von den Basen, wenn nur die Säuren dieselben sind und keine unlösliche Verbindung entsteht.

Zum Beweise dieses Satzes ist es leicht eine grössere Zahl von Beispielen aus dem Vorhergehenden zu geben. Es ist z. B. die Neutralisationswärme der in Wasser löslichen Basen der Formel ROH und $\overset{\text{II}}{R}O_2H_2$ für zwei Aequivalente der wässerigen Lösung bei 18° [2]):

Name der Basis	Schwefelsäure	Chlorwasserstoffsäure	Salpetersäure
Lithionhydrat	31290 Cal.	27700 Cal.	— Cal.
Natronhydrat	31380	27490	27360
Kalihydrat	31290	27500	27540
Thalliumoxydhydrat	31130	27520	27380
Barythydrat	—	27780	28260
Strontianhydrat	30710	27630	—
Kalkhydrat	31140	27900	—
Tetramethylammoniumhydrat . .	31010	27500	—
Triäthylsulfinhydrat	30700	27440	—
Platodiaminhydrat	30840	27290	—

Die erhaltenen Werthe sind unter der Voraussetzung gültig, dass Säure und Basis beide in einem solchen Ueberschuss von Wasser gelöst sind, dass auch das bei der Neutralisation gebildete Salz im Wasser gelöst bleibt.

Vorausgesetzt, dass diese Annahme erfüllt ist, lässt sich obiger Satz sogar etwas erweitern; eine ganze Reihe von Säuren, nämlich die Wasserstoff- und Sauerstoffsäuren des Chlors, Jods, Broms, die Salpetersäure, die

[1]) Man vergleiche die Motivirung einer abweichenden Ansicht in A. Naumann, Allgemeine und physikalische Chemie (Winter, Heidelberg 1877), S. 667.

[2]) Diese Tabelle ist entnommen: Thomsen, Ueber die Neutralisation. Journ. f. prakt. Chemie, 2. Folge, Bd. 13, S. 241 bis 270. $\overset{\text{II}}{R}$ ist das Symbol der zweibasischen Radicale.

Unterschwefelsäure, die Chlorplatin- und Chlorzinnsäure, die Aetherschwefelsäuren, die Fluorsiliciumsäure, die Orthophosphor- und die Orthoarsensäure, die Ameisensäure, Essigsäure und viele andere besitzen eine fast vollständig übereinstimmende Neutralisationswärme von ungefähr 27000 bis 27500 Calorien bei Bildung neutraler Salze.

Abweichungen hiervon zeigt: die Schwefelwasserstoffsäure (Neutralisationswärme 15500), die unterchlorige Säure, die Borsäure, die Kohlensäure und die salpetrige Säure, deren Neutralisationswärme im Mittel 20000 ist. Hingegen zeigen Oxalsäure, phosphorige Säure, Metaphosphorsäure, schweflige Säure, unterphosphorige Säure, Selensäure, Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure Neutralisationswärmen, die grösser als 27000 sind und zwischen 28300 (Oxalsäure) und 32500 (Fluorwasserstoffsäure) liegen.

Es kommen jedoch, wie ein Blick auf die Tabellen auf Seite 302, 303 etc. lehrt, auch nicht unerhebliche Abweichungen von obigem Satze vor, welche einen Einfluss der Natur der Basis auf die Grösse der Neutralisationswärme deutlich zu zeigen scheinen. So ist z. B.:

Basis	Schwefelsäure	Salzsäure	Salpetersäure	Essigsäure	Chlorsäure
$2KHOAq$.	31300	27500	27500	26400	27500
CuH_2O_2 . .	18400	14900	14900	12800	15500
Differenz	12900	12600	12600	13600	12000

Diese Unterschiede sind aber leicht dadurch erklärlich, dass die Basen der Alkalien und alkalischen Erden mit der Neutralisationswärme 31200 respective 27500 sämmtlich als Lösungen, hingegen die übrigen (hier z. B. CuH_2O_2) als Niederschläge verwendet worden sind. Der Unterschied (hier im Mittel 12500) in der Wärmetönung bei Neutralisation der in Wasser unlöslichen Basis entspricht derjenigen Wärme, welche aufgewendet werden muss, um die unlösliche Basis zuvor in den flüssigen Zustand überzuführen. Wir kommen später bei Besprechung der Neutralisationswärme des Barythydrats nochmals ausführlicher auf die scheinbaren Abweichungen von diesem Satze zurück.

Alle derartigen Sätze sind immer nur unter der selbstverständlichen Voraussetzung gültig, dass die einzelnen Componenten und Resultanten sich bei den verglichenen Processen in demselben Zustande befinden.

Ebenso finden die folgenden Sätze innerhalb der Grenzen der eben angegebenen Voraussetzung auch durch die neueren Untersuchungen ihre Bestätigung:

Die Wärmetönung, welche entsteht, wenn eine Basis die andere aus neutraler Verbindung scheidet, ist stets dieselbe

und unabhängig von der Säure, wenn nur die Basen dieselben sind (Andrews[1]), und hierunter dürfte dann auch folgender Satz mit zu subsummiren sein, welcher ebenfalls von Andrews herrührt: Wenn ein Metall ein anderes aus neutraler Lösung scheidet, so ist die Wärmetönung stets dieselbe und unabhängig vom Lösungsmittel, sofern nur die Metalle dieselben sind[2]).

Als eine Folge aus dem Vorhergehenden kann man dann weiter auf einen Satz schliessen, der gewöhnlich nach seinem Entdecker der Hess'sche Satz von der Thermoneutralität genannt wird. Derselbe lautet:

Wenn sich zwei neutrale Salze in wässeriger Lösung zersetzen, so findet keine Wärmetönung statt, wenn alle Verbindungen gelöst bleiben[3]).

Hieraus schliesst Thomsen[4]) mit Recht weiter: Wenn bei doppelten Zersetzungen dieser Art ein Niederschlag entsteht, so ist die Wärmetönung numerisch gleich, aber entgegengesetzt der Lösungswärme der gebildeten unlöslichen Verbindung.

Alle diese Sätze zusammen machen die Annahme sehr wahrscheinlich, durch welche Thomsen schon im Jahre 1853 alle bis dahin bekannten thermochemischen Erfahrungen in einfacher Weise mit einander in Zusammenhang brachte; dieselbe lautet in unserer heutigen Ausdrucksweise: Bei Bildung der neutralen Salze der meisten Säuren, der Chlorverbindungen u. s. w. in wässeriger Lösung wird in jeder Classe für sich eine gleich grosse moleculare Energie entwickelt. Thomsen nannte solche Verbindungen isodyname. Er ging bei Formulirung dieses Satzes von dem Fundamentalsatze der Thermochemie aus: Die durch einen chemischen Vorgang erzeugte Wärmemenge ist, sofern keine äussere Arbeit geleistet oder aufgenommen wird, ein Maass für die verwandelte potentielle Energie der Affinität und nennt die gesammte, in einem Aequivalente einer Substanz enthaltene potentielle Energie der Affinität in Wärmemaass ausgedrückt „das thermodynamische Aequivalent". Also sind isodyname Substanzen solche, deren thermodynamische Aequivalente gleich sind.

Mit Rücksicht auf diesen mit klarem Bewusstsein von dem Satze von der Constanz der Energie gewählten Ausgang und Bezeichnung ergaben sich eine Reihe von Sätzen, welche Berthelot und andere französische Chemiker viel später als wichtige, neue, eigene Entdeckungen proclamirten[5]).

---

[1]) Philos. Trans. of the Roy. Soc. of London f. 1844, S. 21, und Poggend. Ann. Bd. 66, S. 21.

[2]) Poggend. Ann. Bd. 78, S. 73.

[3]) Abweichungen von diesem Satze sehe man im Capitel 7 des folgenden Abschnittes C, welches überschrieben ist: Ueber die Beschaffenheit der Lösungen.

[4]) Poggend. Ann. Bd. 88, S. 361.

[5]) Man sehe J. Thomsen, Eine Prioritätsfrage bezüglich einiger Grundsätze der Thermochemie. Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft. Bd. 6, S. 423 bis 428.

Hieraus ergiebt sich sofort: Die Wärmetönung bei Bildung einer Verbindung ist gleich der Differenz der thermodynamischen Aequivalente der Bestandtheile und dem thermodynamischen Aequivalente der Verbindung.

Dies drückt man aus durch die Formel:

$$Q = x_1 + x_2 + x_3 + \ldots - r,$$

wenn $x_1, x_2, x_3 \ldots$ die thermodynamischen Aequivalente der Bestandtheile und r das thermodynamische Aequivalent der Verbindung ist.

Hieraus folgt sofort weiter:

$$-Q = r - (x_1 + x_2 + x_3 + \ldots),$$

und dies enthält in Zusammenstellung mit der vorhergehenden Gleichung den an sich klaren, aber immerhin erwähnenswerthen Satz:

Die Wärmetönung bei der Zersetzung einer Verbindung ist gleich gross, aber entgegengesetzt derjenigen, welche bei der Bildung derselben stattfindet.

Damit erklärt sich nun auch in einfacher Weise die von Thomsen gewählte Bezeichnungsweise, wenn wir dieselbe auch nicht für vollkommen übereinstimmend mit den heutigen Begriffen der Energie halten können.

Es bezeichnet nämlich:

(Pb) (HCl) etc.

das thermodynamische Aequivalent des Bleies, des Chlorwasserstoffgases etc., so dass die Thomsen'sche Reactionsformel $(X_a, Y_b, Z_c \ldots)$ die Bedeutung hat:

$$(X_a, Y_b, Z_c \ldots.) = a.(X) + b.(Y) + c.(Z) + \ldots - (X_a Y_b Z_c \ldots) \quad \ldots \quad 12)$$

Es wird demnach mit $(X_a, Y_b, Z_c \ldots)$ die bei Reaction von a Molecülen des Stoffes X, b Molecülen des Stoffes Y, c Molecülen des Stoffes Z etc. auf einander entstehende Wärmetönung bezeichnet; dieselbe ist gleich der Summe der thermodynamischen Aequivalente der reagirenden Bestandtheile, vermindert um das thermodynamische Aequivalent der Verbindung. Ist der Minuend grösser als der Subtrahend, so findet bei der angedeuteten Reaction eine Wärmeentwickelung, im entgegengesetzten Falle eine Wärmeabsorption statt.

Es können hier also zwei Fälle eintreten, entweder die Verbindung besitzt mehr potentielle Energie der Affinität, als ihre Componenten, oder das Entgegengesetzte findet statt.

Im ersten Falle wird bei Bildung der Verbindung Wärme oder eine derselben äquivalente Energieform erzeugt, im zweiten Falle tritt eine Wärmeabsorption ein[1]).

[1]) Genau denselben von J. Thomsen schon in seiner ersten Abhandlung (1854) klar ausgesprochenen Gedanken wählte später (1864) Schröder van der Kolk als Ausgangspunkt seiner interessanten Arbeit: Ueber die mechanische Energie der chemischen Wirkungen. Pogg. Ann. Bd. 122, S. 439.

Schröder van der Kolk hat später mit Hinblick auf die St. Claire-Deville'schen Arbeiten über Dissociation hieraus den Schluss gezogen:

Verbindungen, welche durch Erwärmung dissociirt werden, können sich bei nachfolgender Abkühlung nur dann wieder von selbst auf's Neue bilden, wenn die Energie (Summe der thermodynamischen Aequivalente) der Componenten grösser ist, als die der Verbindung derselben.

Es braucht wohl kaum besonders erwähnt zu werden, dass aber selbst dann, wenn die Rückbildung bei nachfolgender Abkühlung möglich wäre, dieselbe nicht nothwendigerweise eintreten muss, da sehr häufig die getrennten Bestandtheile in einen Zustand übergehen, in welchem sie sich nicht mehr vereinigen können.

Es lassen sich für diese Sätze eine Menge von beweisenden Beispielen anführen.

1) Stickstoffoxydul besitzt eine negative Verbindungswärme $\{(N_2, O) = -18320\}$. Im freien Stickstoff und Sauerstoff findet sich also weniger Energie als im Stickstoffoxydul. Durch Wärme dissociirt vereinigt sich Stickstoff und Sauerstoff nicht wieder bei nachfolgender Abkühlung.

2) Wasserstoffsuperoxyd entwickelt Wärme bei der Zerlegung in Wasser und Sauerstoff $\{(H_2O, O) = -23070\}$. Durch Wärme zerlegt, bildet es sich bei der Abkühlung nicht wieder.

Dieser Satz, für dessen Richtigkeit sich durch Betrachtung der Sauerstoffverbindungen des Chlors, der Chlor-, Jod-, Schwefelverbindungen des Stickstoffes, der Sauerstoffverbindungen mancher Edelmetalle und aller sonstigen Verbindungen mit negativen Verbindungswärmen noch zahlreiche Beispiele beibringen liessen, gilt sogar für die Zustandsänderungen di- und polymorpher Körper[1]). Arragonit geht beim Erwärmen unter Wärmeabgabe in Kalkspath über; Arragonit besitzt also mehr potentielle Energie als die Kalkspathmodification des kohlensauren Kalkes. Beim Abkühlen findet der entgegengesetzte Process nicht statt. Das Gleiche lässt sich bei den allotropen Modificationen des Schwefels und Phosphors nachweisen.

Die Umkehrung des vorhin mitgetheilten Satzes würde lauten: Verbindungen mit positiver Verbindungswärme können sich, wenn sie durch Erhitzen dissociirt worden sind, bei nachfolgender Abkühlung wieder von selbst verbinden. Dass dies nicht immer stattfinden muss, versteht sich von selbst.

Kohlensaurer Kalk absorbirt nach Favre und Silbermann bei seiner Dissociation Wärme; er besitzt also ein kleineres thermodynamisches Aequivalent, als seine Componenten. In der That beobachtet man, dass wenn kohlensaurer Kalk durch Wärme zerlegt worden ist, sich

---

[1]) Hierauf hat zuerst Schröder van der Kolk, Pogg. Ann. Bd. 122, S. 442, aufmerksam gemacht.

derselbe aus Calciumoxyd und Kohlensäure bei nachfolgender Abkühlung von selbst wieder bildet.

Sind zwei ganz analog gebildete Verbindungen: $X'_a\ Y_b\ Z_c \ldots$ und $X''_a\ Y_b\ Z_c$, welche sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass der Körper X' im zweiten Falle durch X'' ersetzt ist, isodynam, d. h. besitzen dieselben gleiche potentielle Energie der Affinität, ist also:

$$(X'_a\ Y_b\ Z_c \ldots) = (X''_a\ Y_b\ Z_c \ldots)$$

nach Thomsen's Bezeichnung, so können für die Bildung derselben zwei der Gleichung 12) analoge aufgestellt werden. Es ist dann:

$$(X'_a,\ Y_b,\ Z_c \ldots) = a\,(X') + b\,(Y) + c\,(Z) + \ldots - (X'_a\ Y_b\ Z_c \ldots)$$
$$(X''_a,\ Y_b,\ Z_c \ldots) = a\,(X'') + b\,(Y) + c\,(Z) + \quad - (X''_a\ Y_b\ Z_c \ldots)$$

und hieraus folgt durch Subtraction:

$$(X'_a,\ Y_b,\ Z_c \ldots) - (X''_a,\ Y_b,\ Z_c \ldots) = a\,.\,[(X') - (X'')] \quad 13)$$

Die Unterschiede der Wärmetönungen bei Bildung zweier isodynamer Körper ist gleich der mit der Anzahl der substituirten Molecüle multiplicirten Differenz der thermodynamischen Aequivalente der sich vertretenden Stoffe.

Hat man zwei isodyname Salze von der Form:



$$R_2'SO_4 \text{ und } R_2''SO_4,$$

so ist nach 13):

$$(R_2', H_2SO_4Aq) - (R_2'', H_2SO_4Aq) = 2\,.\,[(R') - (R'')],$$

und hierin liegt der Andrews'sche Satz, den wir vorhin erwähnten.

Aehnlich ergiebt sich der Favre'sche Satz, wenn wir z. B.:

$$(R'Cl) = (R''Cl)$$

setzen. Es ist dann nach 13):

$$(R', Cl) - (R'', Cl) = (R') - (R'').$$

Wenn zwei Körper: $A'B'$ und $A''B''$ sich gegenseitig zu $A'B''$ und $A''B'$ zersetzen, so ist die hierbei entstehende Wärmetönung $Q =$

$$Q = (A'B'') + (A''B') - (A'B') - (A''B'');$$

sind nun aber $A'B'$ und $A''B''$ und ebenso: $A''B'$ und $A'B''$ paarweise isodynam, d. h. ist:

$$(A'B') = (A''B')$$
und
$$(A'B'') = (A''B''),$$

so ergiebt sich durch Subtraction der unteren von den oberen Gleichungen und Reduction auf Null:

$$(A'B'') + (A''B') - (A'B') - (A''B'') = 0$$

und somit

$$Q = 0.$$

Die letzte Gleichung aber enthält den Hess'schen Satz von der Thermoneutralität und wird später von uns verwendet werden, um die

Doppelzersetzungen von Salzen, welche bei Mischung wässeriger Lösungen stattfinden, zu untersuchen.

Wir haben somit aus der einen Grundvoraussetzung eine grosse Zahl von Sätzen auf theoretischem Wege abgeleitet, welche schon früher auf empirischem Wege gefunden, bis zu Thomsen's Arbeit zusammenhangslos neben einander standen.

Freilich würde es ein Trugschluss sein, wenn man daraus, dass diese Consequenzen der Voraussetzung durch die Erfahrung bestätigt worden sind, rückwärts auf die Richtigkeit der Annahme schliessen wollte: dass wirklich analog zusammengesetzte Körper auch isodynam sein müssten; es wird dies durch die Uebereinstimmung mit der Erfahrung zwar wahrscheinlich gemacht, aber nicht bewiesen.

Da es sich bei allen diesen Formeln nur immer um Differenzen von potentieller Energie handelt, kann man aus der Gleichheit der Differenzen noch nicht darauf schliessen, dass auch die beiden Subtrahenden und die beiden Minuenden derselben einander gleich sind. Jedenfalls aber ist ein Gesichtspunkt, von dem aus sich mehrere Reihen scheinbar getrennter Erscheinungen einheitlich zusammenfassen lassen, bemerkenswerth, und deshalb haben wir hier die Consequenzen der Annahme der Isodynamie analoger Verbindungen mitgetheilt.

Das Phänomen der Affinitätsdifferenzen nach Vielfachen derselben Constanten macht es wahrscheinlich, dass die thermodynamischen Aequivalente der Elemente in gleichen Aggregatszuständen ganze Vielfache einer einzigen oder weniger Constanten sind.

Auf die grosse Zahl einzelner wichtiger Consequenzen, welche sich sonst noch aus den Messungen der Verbindungswärmen ergeben haben, wollen wir nicht weiter eingehen, da dieselbe zu sehr in das Detail der Chemie eingreifen würde. Wir beschränken uns darauf, noch einige allgemein interessante Resultate der mitgetheilten Zahlenreihen zuzufügen.

Deutlich zeigt sich, wie erwähnt, aus den Thomsen'schen Arbeiten, dass man in der That berechtigt ist, den Zustand der verdünnten wässerigen Lösungen als einen solchen anzusehen, in welchem thermochemische Beziehungen nahezu mit demselben Erfolge verglichen werden können, als dies bezüglich vieler anderer Eigenschaften mit dem gasförmigen Zustande der Fall ist. Man kann daher mit Thomsen [1]) annehmen, dass sich verschiedene Körper in wässeriger Lösung in einem analogen Zustande befinden.

Während bei Auflösung der Anhydride der Basen in Säuren die Wärmetönung ausserordentlich verschieden ist und ebenso bei Auflösung der Hydrate noch sehr grosse Differenzen auftreten, zeigt sich eine grosse Einfachheit, wenn man Basis und Säure in verdünnten wässerigen Lö-

---

[1]) Thomsen: Ueber die Neutralisation. Journ. f. prakt. Chemie, 2. Folge, Bd. 16, S. 246.

sungen mit einander verbindet. Lithion, Natron, Thalliumhydrat, Baryt, Strontian und Kalk zeigen alle in wässeriger Lösung dieselbe Neutralisationswärme, ohne dass das höchst verschiedene Moleculargewicht von 14 (Li) bis 408 (Th) oder die höchst verschiedene Bildungswärme der Basen {(Tl, O, H) = 10400 bis (K, O, H) = 57000} einen Einfluss auf die Neutralisationswärme auszuüben scheint.

Auch die zur Magnesiagruppe gehörenden Basen: Magnesia, Manganoxydul, Nickeloxydul, Cobaltoxydul, Eisenoxydul (Cadmiumoxyd), Zinkoxyd und Kupferoxyd zeigen in ihrem Verhalten eine sehr grosse Uebereinstimmung. Ihre wichtigsten Salze sind isomorph, die Basen unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniaksalzen etc.

Zwar geben diese Basen mit derselben Säure eine ungleich grosse Wärmetönung, aber die Neutralisationsphänomene dieser sieben Basen zeigen ebenfalls eine völlige Uebereinstimmung. Die Differenzen zwischen der Wärmeentwickelung, welche dieselbe Basis mit verschiedenen Säuren giebt, ist für alle Glieder so genau dieselbe, dass es hinreichend ist, die Neutralisationswärme einer Säure zu kennen, um dann diejenigen der anderen Säuren berechnen zu können. Die Neutralisationswärmen der Hydrate der Magnesiareihe für Schwefelsäure sind:

für	Mg	=	31220
„	Mn	=	26480
„	Ni	=	26110
„	Co	=	24670
„	Fe	=	24920
„	Cd	=	23820
„	Zn	=	23410
„	Cu	=	18440

und die Neutralisationswärmen sind, wie wir dies schon bei den Alkalien beobachtet haben, für Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Unterschwefelsäure, Aetherschwefelsäure unter sich gleich und um durchschnittlich 3560 Cal. geringer, als die der Schwefelsäure. Die Neutralisationswärme der Essigsäure ist auch hier um 5500 Cal. niedriger, als diejenige der Schwefelsäure.

Es liegt daher sehr nahe anzunehmen, dass auch die Neutralisationswärme der Basen der Magnesiareihe vollständig mit der der Alkalien übereinstimmt und dass der Unterschied der scheinbaren, beobachteten Neutralisationswärme aus einer verschiedenen Lösungswärme dieser an sich unlöslichen Basen in Wasser entspringt.

Thomsen hat noch eine grosse Anzahl Thatsachen namhaft gemacht[1], welche alle diese Annahmen als ungemein wahrscheinlich erschei-

[1]) A. a. O. Journ. f. prakt. Chemie, 2. Folge, Bd. 16, S. 257 etc.

nen lassen. Unter dieser Annahme schliessen sich dann auch diese Basen den obengenannten vollständig an.

Ganz analog schliesst Thomsen, dass auch die ungleiche Neutralisationswärme, welche für die drei Wasserstoffsäuren des Chlors, Jods, Broms bei Bildung unlöslicher Verbindungen gefunden wird, sich einfach aus einer ungleichen Lösungswärme der in Wasser unlöslichen Haloidverbindungen erklären lässt.

Dass man auf diese Weise somit in der Lage ist, auch die Lösungswärmen einiger in Wasser unlöslicher Verbindungen rückwärts zu berechnen, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Ein wesentlich abweichendes Verhalten im Vergleich mit der Neutralisationswärme der Gruppe der Hydrate der Basen zeigt die Neutralisationswärme der nur als Anhydride bekannten Basen. Als Typus dieser zweiten Gruppe kann das Ammoniak aufgeführt werden. Bei löslichen Basen dieser Gruppe enthält die Lösung das Anhydrid und kein Hydrat. Die Neutralisationswärme ist (bei 18°) um ungefähr 3000 Cal. kleiner, als bei den Hydraten. Auf den Einfluss der Substitution anderer Radicale in das Molecül der Basis wollen wir hier nicht näher eingehen [1]).

Ein allgemeines, für alle Säuren gültiges Gesetz hat sich bei der Neutralisation noch ergeben, dasselbe lautet [2]): wenn ein Molecül eines basischen Hydrates (Natronhydrat) in wässeriger Lösung auf eine Säure reagirt, dann ist die Wärmeentwickelung sehr nahe proportional der Säuremenge, bis diese 1, $^1/_2$, $^1/_3$ oder $^1/_4$ Molecül beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist.

Dies dürfte vielleicht das sicherste Mittel sein, um die Basicität einer Säure zu bestimmen, wenn deren Moleculargewicht bereits durch andere Versuche bekannt ist.

Auf diese Weise schloss Thomsen z. B., dass Wasser, H_2O, und der ganz analog zusammengesetzte Schwefelwasserstoff, H_2S, als einbasische Säuren anzusehen sind. Berücksichtigt man diese Auffassung des Charakters des Wassers, so werden dadurch die partiellen Zersetzungen der Salze schwachsaurer Säuren und schwach alkalischer Basen durch Wasserzufuhr leicht verständlich.

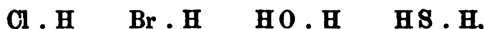
Ebenso lassen sich bei mehrbasischen Säuren über den gleichen oder ungleichen Charakter der durch Metalle oder andere Molecüle vertretbaren Atome aus den thermochemischen Neutralisationsversuchen häufig Schlüsse ziehen, welche geeignet sind, für oder wider eine rationelle Formel in Betracht gezogen zu werden.

---

1) Genaueres sehe man a. a. O. Journ. f. prakt. Chemie, 2. Folge, Bd. 16, S. 248 etc.

2) Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene und Basicität der Säuren. Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 3, S. 187 bis 193 (1870).

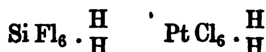
So denkt man sich z. B. die einbasischen Säuren folgendermaassen geschrieben:



$$Cl.H \quad Br.H \quad HO.H \quad HS.H,$$

in welchen H das durch Metalle vertretbare Atom ist.

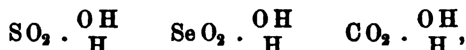
Für die zweibasischen Wasserstoffsäuren, z. B. Fluorsiliciumwasserstoffsäure und Chlorplatinwasserstoffsäure, wird hingegen, da die beiden vertretbaren Wasserstoffatome jedes für seine Substitution durch ein Metallatom eine gleiche Wärmetönung ergiebt, die Formel:



$$Si\,Fl_6 . \begin{matrix}H\\H\end{matrix} \quad Pt\,Cl_6 . \begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

wahrscheinlich sein.

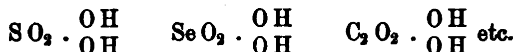
Andere zweibasische Säuren dagegen, wie z. B. schweflige Säure, selenige Säure, Kohlensäure, Chromsäure etc., deren vertretbare Wasserstoffatome nicht unter gleicher Wärmetönung durch dasselbe Metall ersetzt werden können, stellt man sich vielleicht besser in folgenden rationellen Formeln vor:



$$SO_2 . \begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \quad Se\,O_2 . \begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \quad CO_2 . \begin{matrix}OH\\H\end{matrix},$$

in welchen die durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome einen verschiedenen Charakter zeigen.

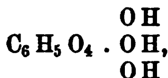
Die zweibasische Schwefel-, Selen- und Oxalsäure dagegen stellt sich Thomsen unter der rationellen Formel:



$$SO_2 . \begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \quad Se\,O_2 . \begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \quad C_2\,O_2 . \begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \text{ etc.}$$

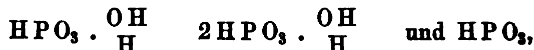
vor, weil hier die vertretbaren Wasserstoffatome gleichwerthig sind.

Die dreibasische Citronensäure erhielt dann aus ähnlichen Gründen die Formel:



$$C_6\,H_5\,O_4 . \begin{matrix}OH\\OH,\\OH\end{matrix}$$

dagegen die drei Modificationen der Phosphorsäure die Gestalt:



$$HPO_3 . \begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \quad 2\,HPO_3 . \begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \quad \text{und } HPO_3,$$

wodurch der thermische Unterschied zwischen den Säuren des Phosphors und Arsens einerseits und der Citronensäure andererseits genügend und in Uebereinstimmung mit anderen chemischen Thatsachen erklärt sein würde [1]).

Dass man für die Kieselsäure eine bestimmte Basicität nicht nachzuweisen im Stande war, hat jedenfalls seinen Grund darin, dass ihre

[1]) Genaueres sehe man: J. Thomsen, Pogg. Ann. Bd. 140, S. 536 etc.

Neigung sich mit der Basis zu verbinden nicht viel grösser ist, als die des Wassers, und dass somit beim Verdünnen der Salzlösungen mit Wasser theilweise Zersetzungen eintreten.

Die eigenthümlichen Wärmeerscheinungen, welche beim Verdünnen der Salzlösungen schwacher Säuren oder schwach alkalischer Basen durch Wasser eintreten, sind zum Theil ebenfalls als partielle Zersetzungen anzusehen, anderentheils gehören dieselben in den nachfolgenden Abschnitt, der von den Dissociationserscheinungen handelt. Das Gleiche gilt von den analogen Wärmeerscheinungen, welche bei Zufügung überschüssiger Säure oder überschüssiger Basis zu Lösungen unzersetzlicher Salze eintreten. Wir werden die schönen hierher gehörigen Untersuchungen der französischen Thermochemiker in einem besonderen Capitel (C, 7) mittheilen und besprechen.

Anderweite Schlüsse von allgemeiner Bedeutung sind zur Zeit aus dem vorliegenden Materiale nicht gezogen worden, auch haben die Thomsen'schen Arbeiten über die Neutralisation recht deutlich gezeigt, wie schwierig es ist zu allgemeinen Resultaten zu gelangen, wenn man nicht den Boden der Thatsachen verlassen und sich nicht zu weit in das unsichere Gebiet der Hypothese verlieren will[1]).

C. Die Dissociationserscheinungen.

1. Die Theorie der Dissociation.

Wir haben schon früher wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass mit wachsender Temperatur auch die Disgregation eines Körpers zunimmt. Zunächst gehen bei fortschreitender Erwärmung die Substanzen in den Aggregatzustand der Gase über. Wenn man einem Gase weiter Wärme zuführt, so nimmt die lebendige Kraft der Molecüle und wahrscheinlich nahezu in gleichem Verhältnisse die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung und die kinetische Energie der intramolecularen und der rotatorischen Bewegungen der ganzen Molecüle zu (man sehe Bd. 2, S. 36).

Wenn die kinetische Energie der intramolecularen Bewegungen genügend anwächst, kann das Molecül zerfallen, weil durch die lebhaften Bewegungen die gegenseitige Anziehungskraft der Atome oder Atomgruppen im Molecüle überwunden wird.

---

[1]) Die französischen Thermochemiker, zumal Berthelot, obwohl denselben grosse Verdienste nicht abzusprechen sind, haben sich häufig in bedenklicher Weise auf das Gebiet der bodenlosen Speculation verirrt.

Da nun bekanntlich die Geschwindigkeiten der Molecüle eines Gases nicht alle einander gleich, sondern vielmehr nach dem Maxwell'schen Gesetze (Bd. 2, I, C, 9, S. 68), ähnlich wie die Beobachtungsfehler, in den weitesten Grenzen vertheilt sind, so wird, da das Mittel der Geschwindigkeit der Molecularbewegungen mit zunehmender Temperatur zunimmt, auch bei einer immer grösseren Zahl von Molecülen die intramoleculare Geschwindigkeit so weit anwachsen, dass dadurch die gegenseitige Anziehung der Bestandtheile des Molecüles überwunden wird. Bei zunehmender Temperatur werden also immer mehr Molecüle zerfallen.

Ist nun die Temperatur so weit gestiegen, dass die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden und die ihr proportionale mittlere Geschwindigkeit der Bewegungen der Bestandtheile des Molecüles um den ruhend gedachten Schwerpunkt, also die Centrifugalkraft der rotatorischen Bewegungen der ganzen Molecüle und der Oscillationen der Atome oder Atomgruppen im Molecül, denjenigen Werth erreicht hat, für den der Zerfall des Molecüles eintritt, so wird nach dem Maxwell'schen Vertheilungsgesetze der Geschwindigkeiten die Hälfte Molecüle bereits grössere Geschwindigkeiten erreicht haben und muss daher bereits zerfallen sein, und die andere Hälfte der Molecüle wird, weil die Geschwindigkeit geringer als dieser Mittelwerth ist, noch unverändert sich erhalten haben.

Man wird demnach mit Rücksicht auf diese Betrachtung den Naumann'schen Satz[1]) zugeben können, dass die Zersetzungstemperatur eines Gases die Temperatur ist, bei welcher die Hälfte der Molecüle bereits zersetzt, die andere Hälfte noch unzersetzt ist.

Es ist ferner klar, dass diese Zersetzung durch Wärmezufuhr nicht ein Vorgang ist, der bei einer bestimmten Temperatur vollständig von statten geht, ähnlich den Aenderungen des Aggregatzustandes beim Sieden oder Schmelzen, sondern wir haben es in demselben vielmehr mit einem Vorgange zu thun, der dem Verdunsten einer Flüssigkeit unterhalb ihres Siedepunktes vergleichbar ist[2]). Schon bei Temperaturen, welche weit unter der Zersetzungstemperatur liegen, werden einzelne Molecüle, deren Geschwindigkeiten bis über jene durch die mittlere Geschwindigkeit der Zersetzungstemperatur charakterisirte Grenze hinaufreichen, bereits zerfallen. Die Zahl der zerfallenen Molecüle wird mit steigender Temperatur wachsen; bei der Zersetzungstemperatur wird die Hälfte aller Molecüle zerlegt sein und die Zersetzung wird erst bei einer

---

[1]) Man sehe A. Naumann, Ann. d. Chem. und Pharm. 1867. Suppl. V, 360, und: Grundriss der Thermochemie (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn), S. 56.

[2]) Deville hatte den Vergleich des Verdampfungs- und Dissociationsprocesses (Leçons sur la dissociation. Société chimique de Paris 1864 bis 1865) unzweifelhaft zu weit getrieben, wogegen Schröder van der Kolk in seiner Abhandlung: Ueber die Deville'sche Dissociationstheorie. Poggend. Ann. Bd. 129, S. 481 bis 505, mit Recht protestirt hat.

so hohen Temperatur als vollendet angesehen werden können, dass nur die Geschwindigkeit einer verschwindend kleinen Anzahl von Molecülen unter die mittlere Geschwindigkeit der Zersetzungstemperatur herabgeht.

Dieser Vorgang der theilweisen, mit steigender Temperatur zunehmenden Zersetzung der Körper führt nach Deville[1]) den Namen: Dissociation.

Sehr ausführlich hat Pfaundler diese Vorgänge besprochen; er geht zunächst von der Annahme aus, dass es für jede Temperatur und jeden Körper ein Dissociationsgleichgewicht gäbe. Dieses Gleichgewicht besteht darin, dass wenn die Zersetzung einmal eingeleitet, die Temperatur aber constant erhalten und die Dissociationsproducte am Entweichen gehindert werden, in jedem Zeitraume eine ebenso grosse Anzahl von Molecülen sich spaltet, als sich durch Begegnung wieder vereinigt. Hiervon ausgehend sagt er[2]): „So lange die Verbindung noch gar nicht zersetzt ist, haben alle Molecüle die Zusammensetzung *AB*. Sie bewegen sich geradlinig fort. Ausserdem bewegen sich die Bestandtheile dieser Molecüle gegeneinander. Die Bewegung der Bestandtheile ist aber (so wenig wie die geradlinige) nicht bei allen Molecülen gleich gross. Nur die mittlere lebendige Kraft dieser Bewegung bleibt bei ungeänderter Temperatur gleich gross und im bestimmten Verhältnisse zur lebendigen Kraft der geradlinigen Bewegung der Molecüle. In den einzelnen Molecülen muss sie aber bald grösser, bald kleiner sein.

Wird nun die Temperatur erhöht, so steigt die lebendige Kraft beider Bewegungen. Es kann daher kommen, dass die Steigerung der inneren Bewegung bei jenen Molecülen, bei denen sie im Moment schon sehr gross ist, so gross wird, dass sie zu einer vollständigen Trennung der Bestandtheile *A* und *B* führt. Diese Trennung kann unmöglich alle Molecüle zugleich ergreifen, sondern muss bei jenen zuerst eintreten, bei denen die innere Bewegung grösser ist, als bei den übrigen. Diese getrennten Bestandtheile, welche nun selbst freie Molecüle geworden sind, folgen von nun an ebenfalls der geradlinigen Bewegung. Inzwischen hat eine neue Anzahl bisher unzersetzter Molecüle jenes Minimum innerer Bewegung erreicht, in Folge deren sie zerfallen. Dies wird in gleichen Zeiten eine gleiche Anzahl treffen und die Menge der gespaltenen Molecüle fortwährend vermehren. Diese aber werden sich zum Theil wieder begegnen. Nicht alle sich begegnenden gespaltenen Molecüle können sich wieder vereinigen, sondern nur solche, deren Bewegungszustände derartig sind, dass aus diesen bei der Vereinigung zur ursprünglichen Verbindung keine grössere Bewegung der Bestandtheile resultirt, als jene ist, bei der sie sich trennen mussten. Bei einer bestimmten constanten Temperatur muss folglich die Vermehrung der freien Theilmolecüle so lange fortschreiten, bis die Zahl der sich binnen eines Zeitraumes wieder

1) Comptes rendus Bd. 45 (1867), S. 857.
2) L. Pfaundler, Beiträge zur chemischen Statik. Pogg. Ann. Bd. 131, S. 60.

vereinigenden Molecüle so gross geworden ist, als die Zahl der in derselben Zeit durch Spaltung entstandenen. Von diesem Zeitpunkte an herrscht dann Gleichgewicht zwischen den Zersetzungen und Verbindungen, so lange die Temperatur sich nicht ändert. Steigt diese aber, so muss die Anzahl der sich spaltenden Molecüle grösser, zugleich die der sich wieder vereinigenden Molecüle zunächst kleiner werden. Das Gleichgewicht kann erst dann wieder hergestellt sein, wenn die Anzahl der im freien Zustande befindlichen Molecüle A und B so gross geworden ist, dass sich wiederum ebenso viele verbinden, als sich zersetzen. Steigt die Temperatur immer höher, so muss endlich ein Zeitpunkt kommen, wo alle Molecüle sich zersetzen, ohne sich wieder verbinden zu können. In diesem Momente endet die Periode der Dissociation mit dem Eintritte der vollständigen Zersetzung.

Wird während der Dissociationsperiode in die Wand des Gefässes eine Oeffnung gemacht, oder sind die Wände porös, so werden sich durch diese hindurch sowohl unzersetzte als zersetzte Molecüle geradlinig fortbewegen, da aber ihre Geschwindigkeiten sich verkehrt verhalten, wie die Quadratwurzeln aus ihrer Masse (man sehe I, E, 2, S. 141), so werden die gespaltenen Molecüle schneller diffundiren, als die ungespaltenen, und unter den ersteren die leichteren schneller, als die schwereren."

Hierdurch wird es erklärlich, dass man im Stande ist, selbst bei einer Temperatur, die erheblich unter der Zersetzungstemperatur liegt, die Dissociation einer Verbindung zu Ende zu führen, wenn man den Dissociationsproducten zu entweichen gestattet und somit die Bildung neuer Molecüle durch Zusammentritt der Spaltungsproducte unmöglich macht.

Schon bei mässiger Temperatur kann z. B. kohlensaurer Kalk, der durch die Hitze in Kalk und Kohlensäure dissociirt wird, fast vollständig seiner Kohlensäure beraubt werden, wenn man durch den erhitzten Kalk einen Luftstrom hindurchstreichen lässt, der die etwa losgerissenen Kohlensäuremolecüle mit sich fortführt. In einem abgeschlossenen Raume dagegen nimmt der Kalk bei allmählicher Abkühlung alle Kohlensäure wieder auf, welche er bei der vorhergehenden Erhitzung ausgestossen hatte.

Es ist ferner als eine wesentliche Bestätigung der angeführten Pfaundler'schen Theorie der Dissociation anzusehen, dass bei Messung von Dampfdichten nach der Gay-Lussac'schen Methode, bei der ein Entweichen der Dissociationsproducte durch Diffusion nicht möglich ist, auch in solchen Fällen, in denen eine partielle Zersetzung, also Dissociation aus den mit der Theorie nicht übereinstimmenden Werthen der Dampfdichte geschlossen werden kann, bei sehr lange fortgesetztem Constanterhalten der Temperatur ebenfalls constante Zahlen für die Dampfdichte erhalten werden[1]); es ist dann eben ein Dissociationsgleichgewicht eingetreten.

[1]) Hierdurch fällt besonders der Einwand, den Schröder van der Kolk in seiner sehr beachtenswerthen Abhandlung: Ueber die Deville'sche Dissociationstheorie. Pogg. Ann.

Hieraus erklären sich auch sehr einfach die Versuche von Pebal[1]) und Deville, nach denen es durch Diffusion möglich ist, auch bei unter der Zersetzungstemperatur gelegenen Hitzegraden die Dissociation auf die gesammte im Gefässe zurückbleibende Masse auszudehnen, wenn man die Wiedervereinigung der Dissociationsproducte unmöglich macht.

Auf andere hierhergehörige Thatsachen hat schon vor längerer Zeit Berthollet aufmerksam gemacht, indem er darauf hinwies, dass bei chemischen Processen vorherrschend jene Reactionen stattfinden, welche mit Bildung eines Niederschlages oder Austreibung eines Gases verbunden sind, d. h. solche Reactionen, in welchen ein Product sich der Einwirkung der übrigen Molecüle entzieht[2]).

Aus all dem vorher Angeführten geht hervor, dass das Verhältniss der durch Dissociation getrennten Molecüle zur Gesammtzahl der ursprünglich vorhandenen Molecüle bei irgend einer Temperatur genau gleich dem Verhältnisse sein muss, welches angiebt, welcher Bruchtheil der Anzahl sämmtlicher Molecüle grössere Geschwindigkeiten besitzt, als die der Zersetzungstemperatur entsprechende mittlere Moleculargeschwindigkeit. Streng genommen kann man daher, da nach dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsgesetze bei jeder Temperatur alle Geschwindigkeiten möglich sind, von einer Temperatur des Beginnens der Zersetzung und der Vollendung derselben gar nicht reden, wohl aber wird dies wohl insofern zulässig sein, als die Anzahl Molecüle, welche eine bestimmte Geschwindigkeit besitzen, äusserst rasch abnimmt, sobald als sich diese Geschwindigkeit wesentlich von der mittleren Geschwindigkeit entfernt, welche der herrschenden Temperatur entspricht.

Bezeichnet man z. B. die Zersetzungstemperatur vom absoluten Nullpunkte aus gemessen mit T und die denselben entsprechende mittlere Moleculargeschwindigkeit mit $\overline{V}$, so ist bekanntlich:

$$\overline{V} = \sqrt{\frac{8 \,.\, p_0 \,.\, 773{,}3 \,.\, g}{\pi \,.\, 274} \,.\, \frac{T}{\varrho}} = 26{,}99 \,.\, \sqrt{\frac{T}{\varrho}},$$

wenn T die absolute Temperatur des Gases und ϱ die Dichte, die der Luft unter gleichen Verhältnissen gleich 1 gesetzt, bedeutet.

Nach dem Maxwell'schen Gesetze (Bd. 2, I, C, 9, S. 68) ist nun die Anzahl der Molecüle, deren Geschwindigkeit zwischen v und dv liegt, gleich:

$$N \,.\, \frac{4}{\alpha^3 \,.\, \sqrt{\pi}} \,.\, v^2 \,.\, e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \,.\, dv,$$

Bd. 129, S. 481 bis 508 gegen die Dissociationstheorie erhoben hat; er sagt nämlich (S. 505 Z. 15 v. u.): „Zwar meint der Verfasser (Deville), die Zerlegung sei in diesem Falle nur partiell; wenn sie aber partiell stattfindet, muss sie auch total sein können, sobald die Zersetzung, wie bei Deville der Fall ist, nur als Function der Temperatur betrachtet wird."

[1]) Ann. d. Chim. u. Pharm. 1862. Bd. 123, S. 199.

[2]) Man sehe L. Pfaundler's geistvolle Abhandlung: Der „Kampf um's Dasein" unter den Molecülen; ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik. Pogg. Ann. Jubelband, S. 182 bis 198.

wenn N die Anzahl Molecüle in der Volumeneinheit und

$$\alpha = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \overline{V} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot 26{,}99 \sqrt{\frac{T'}{\varrho'}}$$

ist, wobei T' die Temperatur des Gases und ϱ' seine auf Luft als Einheit bezogene Dichte, also seine Dampfdichte ist.

Von N Molecülen eines Gases sind daher bei einer Temperatur T' eine Anzahl von:

$$\frac{4\, N}{\alpha^3 \,.\, \sqrt{\pi}} \cdot \int_{\overline{V}}^{\infty} v^2 \,.\, e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \,.\, dv \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

Molecülen bereits dissociirt, wenn $\overline{V}$ die der Zersetzungstemperatur T' entsprechende Geschwindigkeit der fortschreitenden Molecularbewegung ist.

Diese Integration lässt sich leicht ausführen [1]; wir wollen jedoch von einer weiteren Verfolgung der Theorie absehen und nur anführen, dass dieselbe zu dem Resultate führt, dass die Anzahl der für eine Temperaturzunahme von einem Grad zersetzten Molecüle bis zur Temperatur der halbvollendeten Zersetzung fortwährend zu und von da ab bei weiterer Temperatursteigerung wieder abnimmt. Jedoch ist selbstverständlich hierbei vorausgesetzt, dass die Temperatur so langsam sich ändert, dass fortwährend das Dissociationsgleichgewicht eintreten kann, und dies dürfte, wie die nachfolgenden Beobachtungsresultate zum Theil zu zeigen scheinen, unter Umständen vielleicht eine ziemlich lange Zeit in Anspruch nehmen.

Auf eine Mittheilung und Besprechung der von A. Horstmann [2] aufgestellten Theorie der Dissociationserscheinungen (II, C, 7) werden wir erst eingehen, wenn über die wichtigsten Beobachtungsresultate über Dissociation referirt worden ist und wir die L. Pfaundler'sche Theorie der Wechselzersetzungen (II, C, 6) berichtet haben. Die bis jetzt mitgetheilte Auffassung des Dissociationsproblemes im Sinne der kinetischen Moleculartheorie wird zum Verständniss der weitaus meisten hierher gehörigen Erscheinungen vorläufig ausreichen.

2. Versuche über Dissociation gasförmiger Substanzen.

Zerfällt eine Verbindung in n Molecüle, so wird, da im Allgemeinen gleichviel Molecüle unter gleichen Verhältnissen gleiche Volumina einnehmen, eine Verbindung in dem Maasse, als sie sich zersetzt, ihr Volumen vermehren. Die Dampfdichte einer sich zersetzenden Verbindung nimmt demnach mit fortschreitender Dissociation ab.

---

[1] Die Aufgabe lässt sich durch die Substitution $\frac{v^2}{\alpha^2} = \xi$ auf die Bestimmung einer unvollständigen Gammafunction zurückführen, deren Werth man nach Schlömilch, Compendium Bd. 2 (1. Auflage), S. 266 ermitteln kann.

[2] A. Horstmann, Theorie der Dissociation, Liebig's Annalen Bd. 170, S. 192 bis 210.

Wäre D die Dampfdichte der ursprünglichen Verbindung, so ist, wenn ein Molecül bei der Dissociation in n Molecüle zerfällt, die Dampfdichte nach beendeter Zersetzung gleich $\frac{D}{n}$. Sind aber vor Beginn der Dissociation N unzersetzte Molecüle vorhanden gewesen und sind x derselben bei der Temperatur T' zersetzt, so sind nunmehr im Ganzen: $N - x + n \,.\, x$ oder $N + (n - 1) \,.\, x$ Molecüle vorhanden. In demselben Verhältnisse, als die Molecülzahl zugenommen, ist das Volumen unter sonst gleichen Umständen gewachsen, und im umgekehrten Verhältnisse hat die Dichte demnach abgenommen.

Bezeichnet man die Dampfdichte, welche beobachtet wird, wenn x Molecüle zersetzt sind, mit d, so gilt die Proportion:

$$D : d = \{N + (n - 1) \,.\, x\} : N,$$

und aus dieser folgt:

$$x = \frac{(D - d) \,.\, N}{(n - 1) \,.\, d}.$$

Die Anzahl p der zersetzten Molecüle in Procenten ergiebt sich hieraus, wenn man $N = 100$ und $x = p$ setzt, und dies giebt:

$$p = \frac{(D - d) \,.\, 100}{(n - 1) \,.\, d} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

A. Naumann hat diese Formel benutzt, um bei einigen Verbindungen, über welche Dissociationsversuche vorliegen, den Dissociationsgrad zu berechnen, und hat damit die Richtigkeit der oben entwickelten theoretischen Auseinandersetzungen über Dissociation darzuthun versucht.

Die Chemiker meinen Grund zu haben annehmen zu dürfen, dass Untersalpetersäuregas bei niedrigen Temperaturen nach der Formel N_2O_4 zusammengesetzt sei, dass dieselbe aber schon bei mässigen Hitzegraden in zwei Molecüle dissociirt werde[1]). Hiernach wäre für die Dissociation der N_2O_4 in $NO_2 + NO_2$:

$$D = \frac{2 \,.\, 14 + 4 \,.\, 16}{28{,}87} = 3{,}19 \quad n = 2.$$

Nach einer Untersuchung von Deville und Troost[2]) liegen für d folgende Beobachtungen vor:

---

[1]) Auf eine genauere Untersuchung dieser etwas schwierigen Frage brauchen wir uns hier um so weniger einzulassen, als es für den vorliegenden Zweck gar nicht auf die Constitution, sondern lediglich auf die unzweifelhafte Thatsache ankommt, dass bei der Dissociation jedes Molecül in zwei gespalten wird. Man sehe auch Naumann: Thermochemie, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1869, S. 63.

[2]) Comptes rendus Bd. 64, S. 237.

Dissociation der N_2O_4 in $NO_2 + NO_2$:

Temperatur	Beobachtete Dampfdichte d	Anzahl p d. zersetzten Molecüle in Procenten[1]), berechnet nach 2)	Zuwachs d. Zersetzung für 1° Temperaturerhöhung in Procenten $\frac{dp}{dt}$
26,7	2,65	20,0	0,7
35,4	2,53	25,7	0,8
39,8	2,46	29,2	1,1
49,6	2,27	40,0	1,2
60,2	2,08	52,8	1,3
70,0	1,92	65,6	1,0
80,6	1,80	76,6	0,9
90,0	1,72	84,8	0,4
100,1	1,68	89,2	0,3
111,3	1,65	92,7	0,3
121,5	1,62	96,2	0,2
135,0	1,60	98,7	
154,0	1,58	—	
183,2	1,57	—	

Die Zersetzungstemperatur, d. h. die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung liegt demnach ungefähr bei 58°, während die Beobachtungen darauf hinweisen, dass die Dissociation bei — 10° merklich beginnt und bei 150° in der Hauptsache beendet ist.

Man erkennt sofort, dass sowohl p als auch $\frac{dp}{dt}$ ganz in der Weise verläuft, wie wir dies gemäss den im vorigen Capitel dargelegten theoretischen Anschauungen von der Dissociation erwarten mussten. Die kleinen Abweichungen sind aus den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern erklärlich, da die Dampfdichtebestimmungen nach der Dumas'schen Methode angestellt worden sind, also nach einer Methode, welche selbst in der Hand des geschicktesten Experimentators nicht ganz einwurfsfrei ist.

Nicht ganz so regelmässig verlaufen die Zahlen, welche Würtz[2]) für die Dissociation des Bromwasserstoffamylens erhalten hat. Der Dampf

[1]) Die Zahlen sind von Naumann, Thermochemie S. 63, entlehnt.

[2]) Die hier mitgetheilten Zahlen sind A. Naumann, Thermochemie S. 65, entlehnt. Die Originalbeobachtung findet sich: Comptes rendus Bd. 62, S. 1182.

dieser Flüssigkeit zerfällt, wenn er erheblich über seinen Siedepunkt erhitzt wird, in Amylen und Bromwasserstoff. Die theoretische Dampfdichte der Substanz ist, entsprechend der Formel $C_5H_{10} . HBr$, gleich 5,22, die Dampfdichte nach beendeter Dissociation, da jedes Molecül in zwei gespalten wird, also $n = 2$ ist, gleich 2,61.

Dissociation des Bromwasserstoffamylens.

Temperatur	Beobachtete Dampfdichte d	Anzahl der zersetzten Molecüle in Procenten p
152,0° C.	5,37	
155,8	5,18	
160,5	5,32	
165,0	5,14	1,6
171,2	5,16	
173,1	5,18	
183,3	5,15	1,4
185,5	5,12	2,0
193,2	4,84	7,9
195,5	4,66	12,0
205,2	4,39	18,9
215,0	4,12	26,7
225,0	{4,69; 3,68} 4,18	
236,5	3,83	36,3
248,0	3,30	58,2
262,5	3,09	68,9
272,0	3,11	
295,0	3,19	
305,3	3,19	
314,0	2,98	75,1
319,2	2,88	81,2
360,0	2,61	100,0

Die Zersetzungstemperatur scheint bei 244° zu liegen, bei 160° merklich zu beginnen und bei 360° beendet zu sein. Besonders anstössig erscheint die Doppelbeobachtung bei 225°.

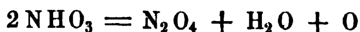
Mit besonderer Sorgfalt hat L. Carius[1]) die Dissociation der Sal-

[1]) L. Carius, Ueber die Zersetzung der Salpetersäure in der Wärme. Liebig's Annalen Bd. 169, S. 273 bis 344.

petersäure untersucht. Die Versuche waren besonders schwierig und die Dampfdichten mussten nach einer ganz besonderen, im Original nachzusehenden Methode gemessen werden, weil in diesem Falle Quecksilber nicht als Sperrflüssigkeit verwendet werden konnte. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Temperatur	Beobachtete Dampfdichte *d*	Anzahl der zersetzten Molecüle in Procenten *p*
86° C.	2,05	9,5
100	2,02	11,8
130	1,92	18,8
160	1,79	29,0
190	1,59	49,3
220	1,42	72,1
250	1,29	93,0
260	1,25	100,0
312	1,25	100,0

Die Anzahl der zersetzten Molecüle in Procenten ist unter der Annahme berechnet, dass die Zersetzung nach der Formel:



$$2\,NHO_3 = N_2O_4 + H_2O + O$$

von statten gehe. Hierbei ist natürlich auf die weitere Dissociation der Molecüle N_2O_4 unter Benutzung der Naumann'schen Zahlen Rücksicht genommen. Die Zersetzungstemperatur der Salpetersäure scheint diesen Versuchen nach ungefähr bei 195° zu liegen.

Ausserdem liegen Dissociationsversuche über eine grössere Zahl von Verbindungen in Dampfform vor, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen [1]).

Auch zeigen noch eine grössere Zahl von Substanzen Dampfdichten, welche nicht mit den theoretisch berechneten übereinstimmen, und welche sich durch vollständige oder theilweise Dissociation durch Hitze erklären lassen. Es gehört hierher: NH_4Cl, NH_4J, NH_4Br und NH_4Cy, welche in NH_3 und HCl resp. HJ, HBr, HCy dissociirt werden. Ebenso zerfällt PH_4Br und PH_4Cl in PH_3 und HBr respective in PH_3 und HCl. Schwefelammonium, $2\,NH_4 . S$, zerfällt in $2\,NH_3$ und H_2S, Ammoniumsulfhydrat, NH_5S, zerfällt in NH_3 und H_2S, Carbamat des Ammoniums, $CN_2H_6O_2$, in $2\,NH_3$ und CO_2. Antimonchlorid, $SbCl_5$, wird, wie schon

---

[1]) A. Naumann theilt noch Zahlen mit für Jodwasserstoffamylen, Phosphorchlorid, Schwefelsäurehydrat. Thermochemie S. 64 etc.

lange bekannt ist, in $SbCl_3$ und Cl_2 dissociirt, Phosphorbromid analog in $PbBr$ und Br_2. Bromsäure dissociirt beim Erwärmen in Brom und Sauerstoff[1]).

Bei sehr hohen Temperaturen ist eine Dissociation noch für einige sehr stabile Verbindungen nachgewiesen worden. Deville hat z. B. beobachtet, dass Kohlensäure bei sehr hohen Hitzegraden in Kohlenoxyd und Sauerstoff gespalten werden kann. Ferner gehört hierher wahrscheinlich der bekannte Versuch von Grove, welcher nachgewiesen hat, dass durch Einbringung weissglühenden, resp. geschmolzenen Platins in Wasser immer etwas Wasser in Knallgas zerlegt wird. Umfassende Versuche von Deville haben späterhin die Richtigkeit dieser Beobachtung und den Umfang der Zersetzung constatirt. Wir kennen demnach eine gewisse Zahl von Substanzen, welche ganz in Uebereinstimmung damit, dass die mechanische Wärmetheorie eine mit zunehmender Temperatur steigende Disgregation fordert, bei fortschreitender Erwärmung ein Zerfallen in die Elemente oder in einfachere Molecülgruppen zeigen. Sieht man aber einmal als erwiesen an, dass mit höheren Hitzegraden die normalen Molecüle in einfachere zerfallen, so liegt es auch nahe, rückwärts manche der zu grossen Dampfdichten, welche in nur schwach überhitzten Dämpfen beobachtet werden, dadurch zu erklären zu versuchen, dass einzelne der normalen Molecüle mit mehreren gleichartigen zusammengesetzte Molecülcomplexe bilden. Auch hier wird es für jede längere Zeit hindurch constant erhaltene Temperatur ein gewisses Dissociationsgleichgewicht geben, d. h. es wird für jede bestimmte Temperatur eine bestimmte Verhältnisszahl p der zusammengesetzten und normalen Molecüle geben; ist dieses Verhältniss p erreicht, so wird die Zahl der sich aufs Neue zusammensetzenden und der zerfallenden Molecülgruppen in jedem Zeitraume gleich gross sein.

Welche Erklärung der abnormen oder mit der Theorie nur angenähert übereinstimmenden Dampfdichten vorzuziehen ist, die hier gegebene, oder die früher mitgetheilte, dass die mittlere Moleculardistanz in Folge noch wirksamer Anziehungskräfte kleiner sei, als sie bei einem vollkommenen Gase unter sonst gleichen Verhältnissen sein würde, wird nur in manchen Fällen durch Versuche entschieden werden können.

Schwefel, Phosphor, Arsen zeigen im dampfförmigen Zustande grössere Dichten, als man theoretisch erwarten sollte[2]). Schwefeldampf z. B. zeigt in der Nähe des Siedepunktes eine dreimal so grosse Dampfdichte, als man theoretisch zu erwarten hat, wenn man sein Moleculargewicht durch 28,87 dividirt. Bei steigender Temperatur nimmt die Dampfdichte ab und erreicht zwischen 900° und 1000° den normalen Werth. Hier dürfte

---

[1]) In seinem Lehrbuche: Allgemeine und physikalische Chemie (Heidelberg 1877) S. 235 u. 236 führt A. Naumann noch mehrere in Dampfform sich zersetzende Verbindungen an.

[2]) In diesen Abschnitten ist vorzugsweise A. Naumann, Thermochemie, benutzt worden.

es also wohl kaum zweifelhaft sein, dass bei niedrigen Temperaturen das Molecül des Schwefeldampfes aus drei normalen Molecülen besteht und dass mit steigender Temperatur eine Dissociation dieser complicirten Molecüle stattfindet. Aus ähnlichen Gründen schliesst man auch, dass die Molecüle des Phosphor- und Arsendampfes selbst bei hohen Temperaturen aus vier Atomen bestehen.

3. Dissociation flüssiger und fester Körper.

Obgleich wir uns im Vorhergehenden vorzugsweise darauf beschränkt haben, die Dissociation gasförmiger Körper zu erörtern, so haben wir Substanzen, welche sich in anderen Aggregatzuständen befinden, nicht principiell ausgeschlossen. Es ist auch ohne Weiteres ersichtlich, dass dem Gebrauche der beim gasförmigen Zustande angewendeten Betrachtungsweise auch bei anderen Aggregatzuständen kein Hinderniss im Wege steht.

Schon früher (Bd. 2, I, C, 4, S. 39) haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass wir auch bei festen und flüssigen Körpern die Existenz von Molecularbewegungen anzunehmen genöthigt sind, deren mittlere kinetische Energie gleich der Temperatur derselben ist. Auch bei solchen Substanzen, deren Molecularbewegungen wesentlich von den in den Gasen und Dämpfen angenommenen verschieden sein müssen, sind wir genöthigt anzunehmen, dass die Geschwindigkeit der Bewegung bei verschiedenen Molecülen äusserst verschieden sein kann. Es liegt nahe, auch hier eine Vertheilung der Geschwindigkeiten nach dem Maxwell'schen Gesetze vorauszusetzen, da dieses Gesetz von der Art der Bewegung unabhängig ist und bei den Gasen so vortreffliche Uebereinstimmung mit den Erfahrungsresultaten ergeben hat. Auch bei festen Körpern und Flüssigkeiten wird, abgesehen von ihrem Bestreben, bei zunehmender Temperatur in einen Aggregatzustand mit grösserer Disgregation überzugehen, eine Neigung bei höheren Wärmegraden, also bei zunehmender Molecularbewegung, zu dissociiren, im Voraus sehr wahrscheinlich erscheinen. Die wenigen Beobachtungsthatsachen, welche in dieser Beziehung vorliegen, sprechen in der That unzweifelhaft für die Richtigkeit dieses Analogieschlusses.

Jedoch braucht es nicht aufzufallen, dass hier die Zahl der Beispiele geringer ist, da möglicher und wahrscheinlicher Weise die Molecularbewegungen im festen und flüssigen Aggregatzustande derart beschaffen sind, dass selten grosse und rasche Geschwindigkeitsänderungen vorkommen, wie dieselben bei den so häufigen Zusammenstössen der sich geradlinig fortbewegenden Molecüle der Gase nothwendig auftreten müssen.

Aus Gründen, ähnlich denen, welche Clausius bestimmten, bei Gasen anzunehmen, dass die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung

und die kinetische Energie der relativen Bewegungen der Molecüle um ihren Schwerpunkt und die intramolecularen Bewegungen bei jeder Temperatur in constantem Verhältnisse stehen, werden wir auch bei flüssigen und selbst bei festen Körpern ein ähnliches constantes Verhältniss der Theile der inneren kinetischen Energie für jede Temperatur anzunehmen berechtigt sein. Diese Annahme schliesst jedoch auch hier nicht aus, dass, wenn die Mittelwerthe der Geschwindigkeiten der einzelnen Bewegungsarten auf diese Weise für jede Temperatur bestimmt sind, die Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle zwischen sehr weiten Grenzen verschieden sein können. Unzweifelhaft wird es dann auch für jede dissociationsfähige Flüssigkeit oder jeden festen Körper, der dissociirbar ist, eine gewisse untere Temperaturgrenze geben, oberhalb welcher eine merkliche Anzahl von Molecülen individuelle Geschwindigkeiten besitzt, bei denen diese Molecüle nicht mehr bestehen bleiben, sondern in Theile zerfallen müssen.

Ein Unterschied zwischen der Dissociation gasförmiger Substanzen in gasförmige Bestandtheile und der Dissociation fester und flüssiger Körper wird jedoch dann im Voraus erwartet werden müssen, wenn die Producte der Zersetzung unter sich oder im Vergleich mit dem zersetzten Körper verschiedene Aggregatzustände annehmen. Die Zahl der gegenseitigen Zusammenstösse zersetzter Molecüle unter den zur Rückbildung geeigneten Umständen kann dadurch so wesentlich vermindert werden, dass ein Dissociationsgleichgewicht nur erst nach äusserst langer Zeit oder auch gar nicht zu Stande kommt. Auch kann ein Theil des aus der chemischen Verbindung dissociirten Gases noch durch Molecularanziehung von der Flüssigkeit oder dem festen Körper absorbirt werden und dadurch der regelmässige Verlauf der Dissociation beeinträchtigt werden.

Für den tropfbaren Aggregatzustand führt A. Naumann [1]) die flüssige Untersalpetersäure als Beispiel an. Allerdings ist es nach den Versuchsergebnissen über die gasförmige Untersalpetersäure von der Formel N_2O_4 sehr wahrscheinlich, dass in sogenanntem Untersalpetersäuregas schon bei mässigen Temperaturen eine nicht unerhebliche Anzahl von Molecülen von der Gestalt NO_2 vorhanden ist. Bekanntlich ist das Gas N_2O_4 farblos, dagegen NO_2 gefärbt. Während nun in der Nähe des Siedepunktes bei Atmosphärendruck, d. i. ungefähr bei 27°, die Flüssigkeit merklich gefärbt ist, so nimmt in dem Maasse, als nach Analogie mit der Dissociation des Gases, mit Abnahme der Temperatur die Möglichkeit für das Bestehen der Molecüle NO_2 vermindert wird, auch die Färbung der Flüssigkeit ab. Die Flüssigkeit wird zuletzt farblos und erstarrt schliesslich zu farblosen Krystallen, während andererseits beim Erwärmen der in Glasgefässen eingeschlossenen Flüssigkeit die gelbe Farbe mit wachsender Temperatur in Braun und schliesslich in Schwarz übergeht,

[1]) Naumann, Thermochemie, S. 76.

Es scheint also, als ob auch in der Flüssigkeit mit abnehmender Temperatur die Zahl der dissociirten Molecüle geringer würde.

Von A. Michaelis[1]) ist ferner die fortschreitende Zersetzung einiger Chloride des Schwefels mit zunehmender Temperatur untersucht worden. Auf — 22° abgekühlter Chlorschwefel S_2Cl_2 absorbirt so viel trockenes Chlorgas, dass eine Flüssigkeit entsteht, welche nach der Formel SCl_4 zusammengesetzt ist. Beim Erwärmen dieser Verbindung entwickeln sich grosse Mengen von Chlor und die zurückbleibende Flüssigkeit zeigt alle Eigenthümlichkeiten der Dissociationserscheinungen.

Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels.

Temperatur	Gehalt der Flüssigkeit an SCl_4	Gehalt der Flüssigkeit an SCl_2
— 22° C.	100,0 %	0,0 %
— 15	42,0	58,0
— 10	27,6	72,4
— 7	22,0	78,0
— 2	11,9	88,1
+ 0,7	8,9	91,1
+ 6,2	2,4	97,6

Nicht ganz so regelmässig verläuft die Zersetzung des Zweifach-Chlorschwefels SCl_2, welche nach der Formel:



$$2\,SCl_2 = S_2Cl_2 + 2\,Cl$$

vor sich geht. Die Zersetzung scheint bei 10° zu beginnen und zwischen 85° und 90° halbvollendet zu sein. Bei der Zersetzungstemperatur zeigt jedoch die Dissociationscurve einen Sprung, dessen Ursache noch nicht aufgeklärt ist. Bei 130° ist die Zersetzung beendet.

---

[1]) Michaelis, Ueber die Chloride und Oxychloride des Schwefels, Liebig's Annalen Bd. 170, S. 1 bis 42.

Dissociation des Zweifach-Chlorschwefels.

Temperatur	Gehalt an	
	$S\,Cl_2$	$S_2\,Cl_2$
+ 20	93,5	6,6
+ 30	87,2	12,8
+ 50	75,4	24,6
+ 65	66,8	33,2
+ 85	54,1	45,9
+ 90	26,8	73,5
+ 100	19,5	80,5
+ 110	12,4	87,6
+ 120	5,4	94,6
+ 130	0,0	100,0

Ferner macht Thomsen [1]) darauf aufmerksam, dass die sehr geringe Affinität des Broms zum Sauerstoff $\{(Br_2, O_5, Aq) = -43525\}$ zur Folge hat, dass man Bromsäure nicht im Wasserbade concentriren könne, ohne eine Dissociation derselben einzuleiten, während dies bei Chlorsäure $\{(Cl_2, O_5, Aq) = -20480\}$ nicht stattfindet.

Es lassen sich jedoch leicht noch eine grössere Zahl anderer Beispiele anführen. Die Thatsache, dass eine Anzahl leicht zersetzbarer Flüssigkeiten dadurch zersetzt werden können, dass man mit Hülfe eines hindurchgeleiteten indifferenten Gases ein gasförmiges Zersetzungsproduct mechanisch entfernt, spricht dafür, dass auch in vielen Flüssigkeiten bei Temperaturen, welche noch ziemlich erheblich von der Zersetzungstemperatur entfernt sind, bereits einzelne Molecüle zersetzt sind. Besteht bei einer gewissen Temperatur ein Dissociationsgleichgewicht, d. h. ist bei dieser Temperatur jederzeit der *n*te Theil der Molecüle zersetzt und man entfernt die eine Art der getrennten Molecüle, so wird damit das Dissociationsgleichgewicht gestört. Es können sich nicht mehr in derselben Zeit ebenso viele Molecüle neu bilden, als zersetzt werden, und es werden aus der Anzahl der unzersetzten Molecüle so lange neue gespalten, bis dieser Bruchtheil wieder hergestellt ist. Dies zeigt sich sehr deutlich, wenn man z. B. durch eine Lösung von sauren kohlensauren Salzen des Calciums und Bariums ein indifferentes Gas strömen lässt [2]). Dieses nimmt die Kohlensäure bereits dissociirter Molecüle mit fort und die neutralen Salze werden aus der Lösung ausgefällt und damit noch mehr

[1]) Thomsen, Journ. f. prakt. Chemie. Neue Folge. Bd. 11, S. 147.
[2]) Gernez, Compt. rend. (1867), Bd. 64, S. 606.

die Einwirkung etwa in der Flüssigkeit noch aufgelöster Kohlensäuremolecüle entzogen. Ebenso giebt eine Lösung von sauren kohlensauren Salzen des Kaliums oder Natriums beim Durchleiten eines Luft-, Sauerstoff-, Stickstoff- oder Wasserstoffstromes Kohlensäure ab und es bleibt einfach kohlensaures Salz in der Lösung zurück, wie dies schon Gustav Magnus [1]) und später Marchand [2]) zeigten.

In gleicher Weise wird man auch die Thatsache auslegen dürfen, dass die Sulfhydrate der Alkalien unter dem Einflusse eines Stromes eines indifferenten Gases Schwefelwasserstoff abgeben, sowie dass geschmolzenes salpetersaures Magnesium bei gleicher Behandlung einen Theil seiner Salpetersäure abgiebt.

Ein gleiches Verhalten ist ferner von Dibbits [3]) an wässerigen Lösungen von Chlorammonium, salpetersaurem Ammonium, schwefelsaurem Ammonium, oxalsaurem Ammonium, essigsaurem Ammonium beobachtet worden. Wurden durch möglichst neutral hergestellte, ziemlich concentrirte Lösungen dieser Salze Luft oder Wasserstoff geleitet und das durchgeleitete Gas in einer Vorlage aufgefangen, so zeigte sich schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit die Anwesenheit von Ammoniak in dem durchgeleiteten Gase an einer merklichen Bläuung eines Streifens rothen Lackmuspapieres. Besonders interessant ist es, die Annahme, dass auch hier eine Dissociation vorliege, dadurch bestätigt zu finden, dass die Mengen des fortgeführten Ammoniaks mit wachsender Temperatur rasch zunehmen.

Es zeigt dies sofort folgende Tabelle:

Zeitdauer bis zum Anfange der Verfärbung des Lackmuspapieres in der Vorlage.

Temperatur der Lösung	Chlor-ammonium	Salpetersaures Ammonium	Schwefelsaures Ammonium	Oxalsaures Ammonium	Essigsaures Ammonium
0°	20 Min.	15 Min.	15 Min.	10 Min.	10 Min.
10°	15 „	15 „	5 „	5 „	4 „
20°	15 „	8 „	2 „	1 „	45 Sec.
30°	10 „	2 „	30 Sec.	30 Sec.	10 „
40°	5 „	1,5 „	10 „	sofort.	sofort.
50°	3 „	30 Sec.	sofort.		
60°	2 „	12 „			
70°	30 Sec.	sofort.			
80°	sofort.				

[1]) G. Magnus (1837), Pogg. Ann. Bd. 40, S. 590.
[2]) R. F. Marchand, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 35, S. 389 (1845).
[3]) Ueber die Dissociation der Ammoniumsalze in wässeriger Lösung. Pogg. Ann. Bd. 150, S. 260.

Also schon bei 0° befinden sich alle diese Ammoniumsalze im Zustande theilweiser Zersetzung.

All die vorgenannten Lösungen zersetzen sich übrigens in derselben Weise auch durch blosses Stehenlassen an der Luft in unbedeckten Gefässen, jedoch geht hier die Zerlegung viel langsamer vor sich, weil die flüchtigen Dissociationsproducte nur von der Oberfläche durch Diffusion in die Atmosphäre fortgeführt werden.

Dibbits hat auch sehr geschickt den Dissociationsgrad dieser Lösungen bei 100° bestimmt. Das Verfahren möge man in der Originalarbeit nachsehen [1]). Es ergab sich, dass die von der Concentration unabhängige Anzahl der zersetzten Molecüle bei 100° mindestens sein müsste für:

Chlorammonium	0,06	Procent
Salpetersaures Ammonium	0,07	„
Schwefelsaures Ammonium	1,1	„
Oxalsaures Ammonium . .	6,7	„
Essigsaures Ammonium .	7,3	„

Ein anderes schönes Beispiel von Dissociation einer Flüssigkeit beim Erwärmen und von Wiedervereinigung der gespaltenen Molecüle beim Abkühlen bietet eine schwachsaure Cyaninlösung [2]) dar. Die Flüssigkeit ist bei Zimmertemperatur vollkommen farblos, beim Erhitzen jedoch wird dieselbe durch Zerfall in Säure und Cyanin prachtvoll blau. Beim Erkalten nimmt jedoch die Intensität der Färbung wieder ab und die Flüssigkeit wird wieder farblos.

Wahrscheinlicher Weise kann die Verdunstung fester und flüssiger Körper ebenfalls als eine Dissociation complicirterer Molecülgruppen in einfachere angesehen werden.

Festes carbaminsaures Ammonium zerfällt nach A. Naumann's Versuchen beim Erhitzen im Vacuum in zwei gasförmige Bestandtheile, in zwei Molecüle, H_3N, und ein Molecül, CO_2 [3]). Unzersetzt scheint diese Substanz gar nicht flüchtig zu sein. Den Zersetzungsproducten des Ammoniumcarbamates kommt eine für jede Temperatur constante, wenn auch meistentheils erst nach langer Zeit erreichte Dissociationsspannung zu. Ist dieses Dissociationsgleichgewicht hergestellt, so werden in jedem Zeitabschnitte immer ebenso viele Molecüle des carbaminsauren Ammoniums zerlegt, als sich aus den Zersetzungsproducten zurückbilden. Die Dissociationsspannungen dieser Substanzen zeigen übrigens, als Function der

---

1) Pogg. Ann. Bd. 150, S. 284 bis 294.

2) Schönbein, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 1873, Jahrg. 6. S. 1520. Andere Beispiele von Dissociation von Flüssigkeiten theilt A. Naumann, Allgemeine und physikalische Chemie 1877, S. 545 etc. mit; dieselben scheinen uns jedoch nicht charakteristisch genug, um hier Aufnahme finden zu können.

3) Die Dampfdichtenbestimmungen entsprechen immer genau der Formel $2 H_3N + CO_2$. Man sehe: Ann. der Chemie u. Pharmacie, Bd. 160, S. 1 bis 29, und A. Naumann, Allgemeine und physikalische Chemie (1877), S. 384 u. s. f.

Temperatur dargestellt, einen äusserst regelmässigen Verlauf. Beim Abkühlen tritt eine vollständige Wiedervereinigung der getrennten Bestandtheile ein, jedoch bedarf es meist einer ungemein langen Zeit (oft mehrerer Tage), bis dieselbe durchaus vollzogen war. Wahrscheinlich hat dies seinen Grund darin, dass das Zusammentreffen von zwei Molecülen H_3N und einem Molecüle CO_2 unter so günstigen Umständen, dass die Zusammenlagerung dieser drei Molecüle zur Bildung eines Molecüles der ursprünglichen Substanz eintreten kann, nur selten stattfindet.

Es entspricht der Erklärung der Dissociationserscheinungen aus der kinetischen Moleculartheorie vollkommen, dass der Zustand des Gemisches sich um so langsamer dem Dissociationsgleichgewichte nähert, je weniger er noch von demselben verschieden ist und dass dieser Ausgleich bei höheren Temperaturen (bei rascheren Molecularbewegungen) etwas rascher geschieht, als bei niederen.

Auch bei einer Anzahl fester Körper, welche ein flüchtiges und ein festes Zersetzungsproduct ergeben, sind den soeben beschriebenen ganz ähnliche Dissociationserscheinungen beobachtet worden. Am bekanntesten dürfte die Dissociation des kohlensauren Kalkes sein.

Debray[1]) erhitzte kohlensauren Kalk in einem Vacuum, und es zeigte sich, dass eine Spaltung der Kalkspathmolecüle eintrat, welche bei 860° C. so lange fortging, bis die Spannung der Kohlensäure ungefähr einer Quecksilbersäule von 85 mm das Gleichgewicht hielt. Wurde die Kohlensäure entfernt oder das Volumen vergrössert, so trat eine neue Zersetzung ein, bis der Druck der Kohlensäure wiederum 85 mm erreicht hatte. Bei 1040° trat erst Dissociationsgleichgewicht ein, wenn der Druck der Kohlensäure 510 bis 520 mm betrug. Liess man die Röhre langsam wieder abkühlen, so wurde die gesammte Kohlensäure wieder absorbirt.

Es zeigte sich also auch hier, dass bei wachsender Temperatur die Zersetzung eine immer grössere Zahl von Molecülen ergriff, und es erklärt sich dies aus der Theorie der Dissociation leicht dadurch, dass bei zunehmender Temperatur eine immer grössere Anzahl von Molecülen Geschwindigkeiten annimmt, welche grösser sind, als die der Zersetzungstemperatur entsprechende mittlere Geschwindigkeit.

Das Dissociationsgleichgewicht tritt ein, wenn der Druck so hoch gestiegen ist, dass in gleicher Zeit so viele Kohlensäuremolecüle das Calciumoxyd treffen und von diesem festgehalten werden, als neue Molecüle kohlensauren Kalkes zerlegt werden.

Entfernte man die entwickelte Kohlensäure durch Auspumpen, während man die Temperatur ungeändert liess, so wurden so lange immer neue Partien kohlensaurer Kalk zersetzt, bis die der herrschenden Temperatur entsprechende Dissociationsspannung wieder nahezu hergestellt war.

---

[1]) Recherches sur la dissociation. Comptes rendus Bd. 46 (1867), S. 603 bis 607.

Schon bei mässigen Temperaturen kann übrigens die Kohlensäure fast vollständig aus kohlensaurem Kalk ausgetrieben werden, wenn man einen Luftstrom durch den erhitzten Kalk hindurchstreichen lässt. Dass die letzten Antheile Kohlensäure sehr schwer zu entfernen sind, ja dass, wie Erdmann und Marchand gefunden haben, selbst in der Weissglühhitze noch etwas Kohlensäure zurückbleibt, ist kein Widerspruch, sondern lässt sich vielmehr sehr leicht aus der kinetischen Moleculartheorie der Wärme erklären.

Selbst bei Wärmegraden, welche erheblich über der Zersetzungstemperatur liegen, wird es immer noch eine Anzahl Molecüle geben, deren Geschwindigkeiten erheblich unter der der Zersetzungstemperatur entsprechenden mittleren Geschwindigkeiten liegen. Theoretisch genommen braucht es sogar keine erreichbare Temperaturgrenze zu geben, bei der die Existenz solcher Moleculargeschwindigkeiten vollkommen ausgeschlossen wäre. Aber abgesehen selbst von solchen letzten Resten noch unzersetzter Molecüle, so würden auch die letzten Antheile des Zersetzungsproductes am schwersten zu entfernen sein, weil dieselben auf ihrem Wege durch die Masse des schon zersetzten Rückstandes nunmehr mit einer relativ ungleich viel grösseren Anzahl Molecüle zusammentreffen, mit denen sie von Neuem den der Dissociation unterworfenen Körper bilden können.

Auf diese Weise erklärt sich auch einfach der früher so schwer verständliche Einfluss, den die Masse der Substanzen bei Dissociationserscheinungen und verwandten chemischen Vorgängen sichtlich spielt.

Pfaundler [1]) hat auf eine ganze Reihe von Erfahrungsthatsachen hingewiesen, welche diese Auffassung in jeder Beziehung bestätigen.

Ein sehr hübsches Beispiel bietet die Reaction zwischen Kupfer, Wasserdampf und Wasserstoff. Leitet man Wasserdampf über glühendes Kupfer, so bildet sich Wasserstoff und Kupferoxyd. Führt man bei derselben Temperatur einen Wasserstoffstrom über Kupferoxyd, so entsteht Wasserdampf und Kupfer. Es finden also zwei gerade entgegengesetzte, also reciproke Reactionen statt, je nachdem Wasserdampf oder je nachdem Wasserstoffgas in einem Gemisch von beiden in erheblichem Ueberschusse ist, mit einem Gemische von Kupfer und Kupferoxyd in Berührung ist und die flüchtigen Zersetzungsproducte mit fortgeführt werden.

Ist Wasserdampf in Ueberschuss vorhanden, so ist eben mehr Gelegenheit vorhanden, Kupferoxyd zu bilden, da die Anzahl der zur Reduction von Kupferoxyd und Bildung von Wasser nöthigen Wasserstoffmolecüle fortwährend abnimmt. Im anderen Falle werden die Sauerstoffmolecüle, welche bei der theilweisen Dissociation des Kupferoxyds etwa frei werden, sehr oft mit Wasserstoffmolecülen zusammenstossen und sehr bald auch eines finden, bei dem die Geschwindigkeitsgrössen und Geschwindigkeitsrichtungen derart sind, dass von dem Momente des Zusam-

[1]) Pfaundler, Beiträge zur chemischen Statik, Pogg. Ann. Bd. 131, S. 55 bis 85.

mentreffens an beide Molecüle vereint weiter wandern und nunmehr, wenn sie nicht durch neue Anstösse nochmals zerlegt werden, aus dem Bereiche des Kupfers schliesslich fortgeführt werden.

Erhitzt man aber eine beschränkte Menge Wasserdampf mit einer beschränkten Menge Kupfer in einer geschlossenen Röhre, so wird sehr bald ein gewisses Gleichgewicht eintreten, ein Theil des Wassers wird zersetzt und ein Theil des Kupfers wird oxydirt werden. Der Gleichgewichtszustand beruht darauf, dass, so lange die Temperatur ungeändert bleibt und keine Substanz entweichen kann, in jedem Zeitraume ebenso viele Molecüle jedes Stoffes zersetzt, als von Neuem gebildet werden; denn für jede Substanz wird unter den gegebenen Verhältnissen die Anzahl der Molecüle, deren Geschwindigkeiten über der Zersetzungstemperatur liegen, so lange ungeändert bleiben, als es die Temperatur selbst ist.

Aehnlich verhalten sich auch Eisen, Zink, Zinn, Kobalt, Nickel, Uran und Cadmium gegen Wasserdampf und Wasserstoff.

Leitet man Chlorwasserstoffgas über glühendes Silber, so entsteht Chlorsilber und Wasserstoff, umgekehrt kann bei derselben Temperatur Chlorsilber durch einen darüber geführten Wasserstoffstrom reducirt werden.

Aehnlich verhält sich ferner Zink, Zinn, Eisen gegen Kohlensäure und Kohlenoxydgas.

Hierher gehören ferner die Wahrnehmungen, dass sich viele leicht zersetzliche Verbindungen, also Substanzen, welche schon bei gewöhnlichen Zimmertemperaturen sich im Zustande der Dissociation befinden, nur in einer Umgebung des flüssigen oder gasförmigen Zersetzungsproducte auf die Dauer unverändert erhalten werden können. Chlorschwefel kann z. B. nur in einer Atmosphäre von Chlorgas aufbewahrt werden.

Pfaundler[1]) erinnert ferner noch daran, dass die Einwirkung von Brom auf organische Substanzen wesentlich gefördert wird, wenn man den gebildeten Bromwasserstoff entweichen lässt.

Die Zahl der Beispiele liesse sich sogar leicht noch erheblich vermehren.

Unter die Beispiele, welche man für eine Dissociation fester Körper halten kann, gehören auch die Abgaben von Krystallwasser, welche man bei Erwärmung von Krystallen vieler Salze beobachtet.

Eine hierauf bezügliche Beobachtung von E. Mitscherlich[2]) (1844) ist sogar vielleicht die älteste exacte Messung einer Dissociationserscheinung.

Zu den Erscheinungen, welche bei Gelegenheit der Besprechung der Dissociation wasserhaltiger Salze in Betracht kommen können, gehört auch das Verwittern wasserhaltiger Salze in atmosphärischer Luft. Uebertrifft bei der herrschenden Temperatur die Dissociationsspannung eines

[1]) Pfaundler, Pogg. Ann. Bd. 131, S. 71.
[2]) E. Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., S. 565.

wasserhaltigen Salzes die Spannung des Wasserdampfes der umgebenden Atmosphäre, so giebt das Salz Wasser an die Luft ab und verwittert.

Ist jedoch die Dissociationsspannung des Salzes gleich oder geringer, als die des Wasserdampfes der Atmosphäre, so bleibt entweder das Salz unverändert, oder es zieht Wasser aus der Atmosphäre an.

Eine eingehendere Untersuchung über das Verhalten einiger krystallwasserhaltiger schwefelsaurer Salze im Vacuum des Barometers bei verschiedenen Temperaturen hat G. Wiedemann[1]) angestellt. Besondere Schwierigkeiten boten diese Versuche dadurch, dass es zur Erlangung zuverlässiger Resultate durchaus nöthig war, die Krystalle frei von anhängendem oder eingeschlossenem Wasser und ohne gleichzeitige Einführung von Luft in das Vacuum des Barometers zu bringen.

Bezüglich der Kunstgriffe, welche angewendet werden mussten, um diese Schwierigkeiten zu überwinden, verweisen wir auf die Originalabhandlung. Die Barometerröhren, in deren luftleerem Raume sich trockene Krystalle befanden, wurden dann in einem Apparate erhitzt, der dem ziemlich ähnlich war, dessen sich Wüllner[2]) zur Messung der Spannkräfte der Dämpfe von Salzlösungen bediente.

Die Differenz des Standes des Quecksilbers in den die Krystalle enthaltenden Röhren und in dem Rohre eines mit erhitzten Barometers giebt die Spannkraft p des aus den Krystallen dissociirten Wassers.

---

[1]) G. Wiedemann, Ueber die Dissociation der wasserhaltigen Salze. Pogg. Ann. Jubelband, S. 474 bis 491.

[2]) Wüllner, Pogg. Ann. Bd. 103, S. 535.

Wir theilen im Folgenden einige der Wiedemann'schen Versuchsreihen mit über:

Schwefelsaure Magnesia.

Gewicht der verwendeten Krystalle	0,553 g	0,308 g	0,550 g	0,581 g	0,781 g		Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes	Quotient
Volumen des mit Dampf gefüllten Raumes	4 cbcm	4,2 cbcm	4,2 cbcm	2,9 cbcm	2,8 cbcm			
Temperatur	Spannkräfte p					Mittel p	φ	$\frac{p}{\varphi}$
24,3	17,8 mm	9,8 mm	17,8 mm	17,8 mm	17,8 mm	17,8 mm	22,5 mm	0,84
29,8	26,5	18,7	26,5	26,5	26,5	26,5	31,0	0,84
35,0	36,0	—	36,0	34,3	36,0	35,6	41,8	0,85
40,2	46,7	—	46,8	45,7	46,0	46,3	55,5	0,83
45,4	61,1	—	61,5	59,6	61,5	60,9	72,9	0,83
51,9	81,9	81,9	81,9	81,9	81,9	81,9	101,0	0,82
57,0	89,0	—	96,0	—	100,0	95,0 (?)	129,2	—
61,2	129,2	129,2	129,2	129,2	129,2	129,2	157,2	0,82
61,8	132,5	132,5	132,5	132,5	132,5	132,5	161,7	0,82
70,2	188,9	188,9	188,9	188,9	188,9	188,9	235,1	0,80

Die Messungen ergeben das Resultat, dass die Spannkräfte p des Krystallwassers niedriger sind, als die Spannkräfte φ des gesättigten Wasserdampfes von gleicher Temperatur, und dass der Quotient $\frac{p}{\varphi}$ beider Grössen mit steigender Temperatur langsam abnimmt, und ferner zeigte sich, dass innerhalb der Versuchsgrenzen die Spannkraft des dissociirten Wasserdampfes von der Gesammtmenge des verwendeten Salzes und des den Dämpfen dargebotenen Raumes unabhängig sind.

Man erkennt, dass die hier erhaltenen Resultate den von Debray am kohlensauren Kalke beobachteten Erscheinungen sehr ähnlich sind.

Zwischen 55° und 60° findet eine ziemlich grosse Unregelmässigkeit zwischen den in verschiedenen Röhren gleichzeitig beobachteten Spannkräften statt, die sich aber bei noch weiter steigender Temperaturerhöhung wieder ausgleicht. Diese Unregelmässigkeit dürfte vielleicht darauf hindeuten, dass die verschiedenen Molecüle des Krystallwassers eine nicht ganz gleiche Affinität zum Salze besitzen, denn diese Unterschiede treten noch stärker hervor, wenn man so kleine Mengen Salz verwendet, dass sie den gebotenen Raum nicht vollständig mit Dampf zu sättigen vermögen.

Ganz ähnliche Resultate fand G. Wiedemann auch, als er schwefelsaure Salze des Zinks, Cobalts, Nickels und Eisens untersuchte. Auch sind bei gleichen Temperaturen die Quotienten $\frac{p}{\varphi}$ für die verschiedenen untersuchten Salze nicht sehr erheblich von einander verschieden.

Nicht leicht dürfte es sein, den Grund anzugeben, warum die Quotienten $\frac{p}{\varphi}$ von 1 verschieden sind. Die übliche Erklärungsweise, dass die Wasserdampfmolecüle von den Krystallen mit einer geringeren mittleren Geschwindigkeit fortgeschleudert werden, als von einer Wasseroberfläche, weil die dissociirten festen Salze eine gewisse Anziehung auf die abgespaltenen Wasserdampfmolecüle ausüben, ist vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie aus nicht einwurfsfrei.

Jedenfalls kommt man der Wahrheit näher, wenn man annimmt, dass ein mit wachsender Temperatur abnehmender Theil der Wassermolecüle von den Salzmolecülen zurückgehalten wird und dass daher in gleichen Zeiten die Wandungen des Raumes von wenigen Molecülen getroffen werden, als dies der Fall sein würde, wenn freies Wasser vorhanden wäre. Diese Auffassung würde sowohl erklärlich machen, dass $\frac{p}{\varphi} < 1$ ist, als auch, dass $\frac{p}{\varphi}$ mit wachsender Temperatur abnimmt.

Zu wesentlich anderen Resultaten über die Dissociation wasserhaltiger Salze ist A. Naumann[1]) durch seine Versuche mit Kupfervitriol geführt worden. Den Unterschied in den Ergebnissen sucht er darin, dass Wiedemann die Krystalle nicht lange genug auf den Temperaturen der Versuche erhalten habe und dass daher das vorausgesetzte Dissociationsgleichgewicht bei dessen Versuchen noch nicht eingetreten gewesen sei. Naumann geht sogar soweit zu behaupten, dass sich eine constant bleibende Spannung eines wasserhaltigen Salzes für eine bestimmte Temperatur überhaupt nicht beobachten lasse. Seine Versuche am Kupfervitriol scheinen dies allerdings zu bestätigen; die durchweg gleiche und gleichbleibende Beschaffenheit, welche für Herstellung eines Gleichgewichtszustandes nothwendig ist, scheint beim Kupfervitriol selbst bei tagelangem Erhalten auf gleicher Temperatur nicht einzutreten.

Der sehr regelmässige Verlauf der von Wiedemann erhaltenen Spannungscurven und die gute Uebereinstimmung der einzelnen mit verschiedenen Quantitäten derselben Substanz angestellten Beobachtungsreihen unter einander scheint mir dafür zu sprechen, dass das Verhalten des Kupfervitrioles ein abnormes ist, nach dem man nicht ohne Weiteres das der übrigen wasserhaltigen Salze beurtheilen darf und dass di Wiedemann'schen Zahlen einem Dissociationsgleichgewicht entsprechen.

Aus Versuchen von A. Naumann, K. Kraut[2]), A. Weinhold[3]) scheint hervorzugehen, dass bei Dissociation fester Körper die Masse d festen Körpers nicht ohne Einfluss auf den Grad der Zersetzung ist un dass bei festen Körpern ein eigentliches Dissociationsgleichgewicht nicht erreicht werde. Die Versuche von H. Debray[4]), A. Lamy[5]), F. Isambert[6]), G. Wiedemann, A. Horstmann[7]) hingegen widersprechen diesen Erfahrungen. Diesen scheinbaren Widerspruch hat L. Pfaundler[8]) dadurch aufzuklären gesucht, dass er darauf aufmerksam macht, dass bei einem festen Körper, sofern er nicht äusserst porös und locker ist, nur die an der Oberfläche gelegenen Molecüle des festen Körpers von den Stössen der abgeschiedenen gasförmigen Molecüle getroffen werden und dass daher nur diese einen unmittelbaren Einfluss auf den Druc des darüber befindlichen Gases haben können. Allerdings werden auc die im Innern gelegenen Molecüle des festen Körpers mit der Zeit nicht ohne Einfluss bleiben, der Einfluss der Masse wird jedoch durch de Einfluss der den Einwirkungen ausgesetzten Oberfläche beim festen Kö

---

[1]) Man sehe: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1573, und A. Naumann Allgemeine und physikalische Chemie, S. 390.

[2]) A. Naumann, Allgemeine und physikalische Chemie, S. 394.

[3]) A. Weinhold, Programm der höheren Gewerbeschule zu Chemnitz 1873, S. 3 und Pogg. Ann. Bd. 149, S. 217.

[4]) Debray, Comptes rendus Bd. 64, S. 603 bis 606.

[5]) Lamy, Comptes rendus Bd. 70, S. 393 bis 396.

[6]) Isambert, Comptes rendus, Bd. 66, S. 1259, u. Bd. 70, S. 456 bis 457.

[7]) A. Horstmann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 9, S. 750.

[8]) L. Pfaundler, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 9, S. 1152.

per ersetzt werden. Wird z. B. durch Einreissen eines Sprunges in den festen Körper die Oberfläche wesentlich geändert, so ändert sich damit auch das Verhältniss der Anzahl der auf einander wirkenden Molecüle, und es kann die Dissociationsspannung erheblich geändert werden. Die Cohäsionsunterschiede der untersuchten Substanzen und der aus denselben durch Zersetzung gebildeten festen Körper reichen daher vielleicht vollkommen aus, um die verschiedenen Resultate, welche über die Dissociation fester Körper erhalten worden sind, zu erklären.

Von dem Einflusse der Masse handeln wir noch einmal ausführlicher im Anschlusse an A. Horstmann's Dissociationstheorie, die wir im übernächsten Paragraphen besprechen.

6. Die Pfaundler'sche Theorie der partiellen Wechselzersetzungen.

Da man unter dem Namen Dissociation gewöhnlich nur theilweise Zersetzungen einer einzigen Molecülgattung in einfachere Bestandtheile durch Wärme versteht, so giebt es eine ganze Gruppe von Erscheinungen, welche man am Besten unter dem Namen partielle Wechselzersetzungen zusammenfassen kann, welche nicht in den Begriff der Dissociation mit eingeschlossen sein würden; diese letztere ist vielmehr als ein specieller Fall dieser allgemeinen Erscheinungsgruppe aufzufassen.

Schon manche der vorhin mitgetheilten Erfahrungsthatsachen würden richtiger unter diese allgemeinere Rubrik gestellt werden.

Pfaundler[1]) hat in seinen „Beiträgen zur chemischen Statik" und in der Abhandlung: „Der ‚Kampf ums Dasein' unter den Molecülen; ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik" [2]) eine sehr übersichtliche und klare Auseinandersetzung der hier in Frage kommenden Verhältnisse gegeben, welche wir dem Hauptinhalte nach reproduciren wollen.

Wir nehmen an, es seien Molecüle $\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\}$ gleichzeitig in einem geschlossenen Raume vorhanden. Diese Molecüle, jedes als Ganzes, bewegen sich in diesem Raume (äussere Molecularbewegung).

Ausserdem bewegen sich die Bestandtheile des Molecüles um den Schwerpunkt des Molecüles und auch gegen einander (intramoleculare Bewegung). So lange die Temperatur ungeändert erhalten bleibt, wird sowohl die Gesammtsumme der kinetischen Energien beider Bewegungsarten für alle Molecüle, als auch das Verhältniss der kinetischen Energien beider Bewegungsarten constant bleiben, da die Auseinandersetzungen von Clausius es höchst wahrscheinlich gemacht haben, dass bei stationären Bewegungen die kinetische Energie jeder Bewegungsart zur Summe beider in einem constanten Verhältnisse stehen muss. Hin-

1) Pogg. Ann. Bd. 131, S. 78. — 2) Pogg. Ann. Jubelbd. S. 182 bis 198.

gegen wird mit Rücksicht auf das höchst wahrscheinlich allgemein gültige Maxwell'sche Gesetz der Geschwindigkeitsvertheilung die Geschwindigkeit sowohl der äusseren, als die der intramolecularen Bewegung auf die einzelnen Molecüle sehr verschieden vertheilt sein.

Es sind nun folgende vier Grenzfälle denkbar, welche selbst gewiss äusserst selten auftreten, zwischen denen aber alle thatsächlich vorkommenden Verhältnisse eingeschlossen sind.

1) Molecüle im Minimum äusserer und im Maximum intramolecularer Bewegung.

2) Molecüle im Minimum äusserer und im Minimum intramolecularer Bewegung.

3) Molecüle im Maximum äusserer und im Maximum intramolecularer Bewegung.

4) Molecüle im Maximum äusserer und im Minimum intramolecularer Bewegung.

Beim Zusammenstoss zweier Molecüle kann die äussere Bewegung auf Kosten der intramolecularen, oder die letztere durch Verminderung der ersten vermehrt werden; dass beide Grössen durch den Stoss nicht geändert werden, ist nur ein seltener Grenzfall. Aus den zahlreichen Möglichkeiten, welche beim Zusammenstosse der Molecüle eintreten können, hebt Pfaundler [1]) folgende Fälle heraus:

1) Es trifft ein Molecül $\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\}$ mit einem Molecül $\left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\}$ zusammen, bei welchen die Geschwindigkeit der äusseren und die der inneren Bewegung sehr gross ist; die kinetische Energie der äusseren Bewegung wurde zum grössten Theil zur Vermehrung der inneren Bewegung verwendet. Diese Bewegungsgrösse wächst dadurch so erheblich, dass beide Molecüle zerfallen und die vier Theile A, B, C, D getrennt werden und sich nun jeder für sich weiter bewegen.

2) Es treffen sich zwei Molecüle $\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\}$, deren innere und deren intramoleculare Energie sehr klein ist. Dann ist es möglich, dass die resultirende innere Bewegung nicht allein zu klein ist, die beiden zusammenstossenden Molecüle zu spalten, sondern auch die bleibende Vereinigung beider zu hindern. Es resultirt dann ein zusammengesetztes Molecül $\left\{\begin{matrix}A\,C\\B\,D\end{matrix}\right\}$.

3) Es treffen sich zwei Molecüle unter solchen Verhältnissen, dass die resultirende innere Bewegung zu klein ist, um die Molecüle zu spalten, aber gross genug, die bleibende Vereinigung beider Molecüle zu hindern. Dann werden beide Molecüle $\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\}$ in ihrem Bestande ungeändert nach dem Stosse weitergehen.

---

[1]) Pogg. Ann. Jubelbd. S. 182 bis 198.

4) Auch können zwei verschiedene Molecüle unter solchen Bedingungen gegen einander stossen, dass eine Spaltung des zunächst entstandenen Doppelmolecüles $\left\{\begin{matrix}A\,C\\B\,D\end{matrix}\right\}$ nach einer anderen Richtung veranlasst wird. Es kommt nun auf die Affinität zwischen den Molecülen A, B, C und D und zugleich auf die Grösse der zuvor schon vorhandenen inneren Bewegung der Bestandtheile $\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\}$ und auf die durch den Stoss herbeigeführte Vermehrung derselben an, ob die Spaltung in der Richtung $\begin{array}{c|c}A&C\\B&D\end{array}$ oder in der Richtung $\frac{A\,C}{B\,D}$ erfolgt.

Auf diese Weise kann man sofort einsehen, dass die Art der Zersetzung ausser von den Affinitäten auch noch von einer anderen Ursache, dem Bewegungszustande, abhängig sein muss, und dass deshalb unter Umständen auch solche Reactionen eintreten können, welche den Affinitäten entgegengesetzt zu sein scheinen. (Reciproke Reactionen.)

Von der Beschaffenheit der Molecüle, zumal von der Affinität ihrer Bestandtheile und von der Grösse der inneren Bewegung wird es abhängen, ob alle oder nur einzelne der vorher aufgeführten Fälle eintreten.

Es braucht auch wohl kaum hinzugefügt zu werden, dass durch Zusammenstösse gleichartiger Molecüle unter geeigneten Bedingungen auch Bildung der Atomcomplexe $\left.\begin{matrix}A\\A\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}B\\B\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}D\\D\end{matrix}\right\}$ und Rückbildungen der ursprünglichen Molecüle denkbar sind.

Obwohl das Zusammentreffen der Molecüle ein zufälliges ist, muss sich nach den Principien der Wahrscheinlichkeitsrechnung bei einer ausserordentlich grossen Anzahl von Zusammenstössen eine Regelmässigkeit ergeben, so dass die Anzahl der Stösse, in Folge deren ein bestimmter von den vorher genannten Möglichkeiten eintritt, unter gleichen Umständen stets denselben Bruchtheil der Anzahl der Stösse überhaupt ausmacht. Es werden also neben Molecülen, die sich zersetzen, immer solche vorkommen, die ohne Zersetzung sich abstossen, oder die sich aus zersetzten neu bilden.

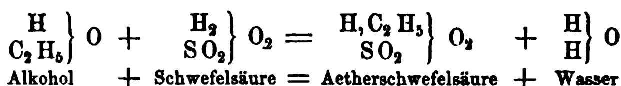
Es werden also neben zersetzten auch gleichzeitig unzersetzte Molecüle vorhanden sein, und es kann sich unter geeigneten Umständen ein vollkommener Gleichgewichtszustand zwischen den verschiedenen Möglichkeiten herstellen.

Wird durch Entfernung einer Molecülgruppe das Gleichgewicht gestört, so kann auch eine solche Reaction in dem einen oder anderen Sinne vollkommen zu Ende geführt werden.

Ein recht hübsches Beispiel bietet [1]) in dieser Beziehung der Process der Aetherbildung.

[1]) Man sehe Pfaundler, Beiträge zur chemischen Statik, Pogg. Ann. Bd. 131, S. 82.

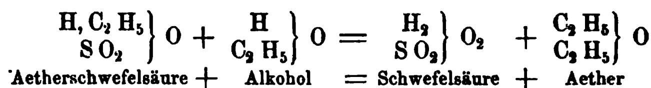
Der Vorgang zerfällt in zwei Abtheilungen, welche durch folgende Schemata dargestellt werden:



$$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}H,C_2H_5\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alkohol + Schwefelsäure = Aetherschwefelsäure + Wasser

und:



$$\left.\begin{matrix}H,C_2H_5\\SO_2\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Aetherschwefelsäure + Alkohol = Schwefelsäure + Aether

Beide Reactionen, welche hier dargestellt sind, tragen die Merkmale einer theilweisen Zersetzung an sich, beide bleiben unvollständig, wenn man die Producte nicht entfernt, und beide können rückgängig gemacht werden.

Da nun fortwährend Wasser und Aether durch Destillation entfernt werden und dafür Alkohol neu zugeführt wird, so verlaufen beide Processe immer in der Richtung von links nach rechts.

Dass auch hier die Zerlegungsprocesse erst dann merklich beginnen, wenn die mittlere Geschwindigkeit der Molecularbewegungen eine gewisse Grösse erlangt hat, erkennt man daran, dass nicht bei jeder beliebigen Temperatur Aether und Wasser gebildet wird; bei einer Erwärmung bis zu 126° destillirt nur Alkohol ab und erst bei circa 140° geht der Process normal vor sich, das Destillat enthält dann fast allein Aether und Wasser.

Während wir nun bis jetzt bei unseren Betrachtungen auf die gegenseitige Affinität der vier Elemente A, B, C, D nur wenig Rücksicht genommen haben, wollen wir nun einmal weiter annehmen, dass bei Bildung der Molecülgruppe AD die grösste, und bei Bildung von AB die geringste Wärmeentwickelung stattfinde. Ueberhaupt wollen wir eine derartige Stellung der vier Elemente in der Spannungsreihe annehmen, wie dieselbe durch das Schema:



. . . . A . . . B . . . . . C . . . D . . . .

repräsentirt wird.

Ist dies der Fall, so würde man im Allgemeinen annehmen können, dass, wenn man eine beschränkte Anzahl Molecüle $\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\}$ mit einer beschränkten Anzahl Molecüle $\left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\}$ zusammenbringt, vorzugsweise eine Wechselzersetzung in der Art stattfände, dass sich Molecüle $\left.\begin{matrix}A\\D\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}B\\C\end{matrix}\right\}$ bildeten, weil dann zumeist dem Streben der Affinität Rechnung getragen wäre.

Bekanntlich haben ja die thermochemischen Untersuchungen in der Hauptsache die Thatsache constatirt, dass diejenigen Elemente, welche in der Spannungsreihe am weitesten von einander abstehen, am leichtesten

zur Bildung gesättigter Verbindung Anlass geben, und dass hierbei die grösste Wärmetönung stattfindet. Pfaundler weist mit Recht darauf hin, dass dies ein deutlicher Fingerzeig dahin ist, dass auch die Verbindungsvorgänge unter das allgemeine Gesetz fallen, welches wir mit dem Namen des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie bezeichnen.

Aus diesem Satze folgt, dass am leichtesten, unter Umständen sogar von selbst, ohne Compensation durch äquivalente Verwandlungen, nur positive Verwandlungen vor sich gehen können; zu diesen aber gehören besonders auch die Wärmeentwickelungen bei Verbindungen.

Insoweit als nun die Berzelius'sche Spannungsreihe ein Ausdruck dieses Fundamentalgesetzes ist, hat sie noch heute ihre Bedeutung. Bei allen Erscheinungen, welche scheinbar Ausnahmen von der Spannungsreihe repräsentiren, lassen sich leicht äquivalente positive Verwandlungen nachweisen, durch welche solche negative Verwandlungen reichlich compensirt werden. Lassen wir z. B. auf das Gemisch der Molecüle

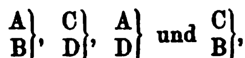


von einem wärmeren Körper Wärme übergehen, so kann dieser Uebergang, welcher bekanntlich eine positive Verwandlung ist, von einer kleineren oder höchstens als Grenzfall von einer gleich grossen negativen Verwandlung begleitet sein; es kann also eine Rückbildung in die Molecüle

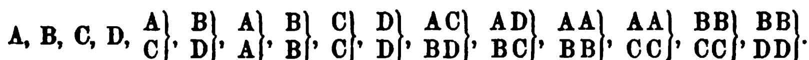


oder überhaupt eine solche Reaction eintreten, durch welche Wärme in Spannkraft verwandelt wird; es kann also unter solchen Umständen eine Aenderung der Anordnung der Molecüle eintreten, welche sich mit der chemischen Spannungsreihe im Widerspruch befindet.

Sind nun in einem geschlossenen Raume, dem weder Wärme zugeführt noch entzogen wird, eine beschränkte Anzahl von Molecülen von folgender Anordnung neben einander vorhanden:



so kann im Allgemeinen durch den Zusammenstoss folgende Reihe anderer Molecüle aus diesen hervorgehen:



Einige von diesen fordern bei ihrer Entstehung aus anderen eine Wärmebindung, d. h. einen Verbrauch von kinetischer Energie der Molecularbewegung, bei der Entstehung anderer wird Spannkraft in kinetische Energie verwandelt.

Die grösste Consumption kinetischer Energie würde eintreten müssen bei Isolirung der Elemente A, B, C, D, und diese wird daher nur selten möglich sein.

Die Bildung der Molecülgruppen $\left.\begin{matrix}A\\A\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}B\\B\end{matrix}\right\}$ etc. kann mit einem Verbrauch von kinetischer Energie verknüpft sein, es kann aber auch das Gegentheil der Fall sein. Bei Bildung der höheren Verbindung $\left.\begin{matrix}AC\\BD\end{matrix}\right\}$ oder der isomeren $\left.\begin{matrix}AB\\CD\end{matrix}\right\}$ wird dagegen in der Regel Wärme frei werden. Unentschieden, ob dieser oder der entgegengesetzte Fall eintritt, ist es dagegen wiederum bei der Bildung der condensirten oder polymeren Verbindung $\left.\begin{matrix}AA\\BB\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}BB\\CC\end{matrix}\right\}$ etc.

Jedenfalls müssen, wenn dem Raume, welcher die Molecüle enthält, weder Wärme zugeführt noch entzogen wird, die gleichzeitigen positiven und negativen Verwandlungen sich entweder compensiren, oder es können höchstens die positiven überwiegen.

Gleichgewicht wird dann eintreten, wenn bei den möglichen Reactionen der Ueberschuss der positiven Verwandlungen über die negativen den höchsten erreichbaren Betrag erlangt hat, wenn die Entropie des Systemes ein Maximum erreicht[1]).

Kommen nun aber zu dem soeben von uns betrachteten ideal einfachen Falle andere Umstände hinzu, welche die Bildung der einen oder anderen Molecülarart besonders begünstigen, so kann auch leicht der Fall eintreten, dass dann der gesammte Process in diesem begünstigten Sinne bis zu Ende verläuft.

Bringt man z. B. schwefelsaures Kalium mit einer Lösung von Chlorbaryum zusammen, so wird, trotzdem dass die Affinität des Chlors zu Baryum und Kalium und die der Schwefelsäure zu beiden Basen nahezu gleich gross ist, doch die Umsetzung zu schwefelsaurem Baryumsalz und Chlorkalium zu Ende geführt, weil der schwefelsaure Baryt unlöslich wird und die Bildung des festen Niederschlages mit Wärmeentwickelung (von 5500 Cal.) verknüpft ist, somit eine positive Verwandlung repräsentirt und die einmal zu festem schwefelsaurem Barytsalze verwendeten Molecüle Baryum und Schwefelsäure nicht oder nur selten wieder durch neue Anstösse getrennt werden können.

Die schwächere Phosphorsäure treibt die stärkere Schwefelsäure aus vielen Verbindungen aus, weil aus dem Gemische einer Lösung eines schwefelsauren Salzes und einer Phosphorsäurelösung die freigewordene, flüchtige Schwefelsäure verdampft, wenn durch Anstoss eines Phosphorsäuremolecüles und eines Molecüles des schwefelsauren Salzes einmal ein Molecül phosphorsauren Salzes gebildet und Schwefelsäure entwickelt

---

[1]) Man sehe den Begriff: „Entropie" Bd. 2, I, A, 4, S. 29. In der zuletzt ausgesprochenen Ausdrucksweise ist die Bedingung des Gleichgewichtes partieller Wechselzersetzungen zuerst von A. Horstmann gegeben worden. Man sehe dessen: „Theorie der Dissociation", Liebig's Annalen Bd. 170, S. 192 bis 210.

worden ist. Dadurch treffen bei Wärmezufuhr, um den durch die Verdampfung und die Bildung des phosphorsauren Salzes aus dem schwefelsauren Salze entstandenen Verlust an kinetischer Energie zu decken, künftig die gebildeten Molecüle phosphorsauren Salzes seltener mit Schwefelsäuremolecülen zusammen, und die Rückbildung zu schwefelsaurem Salz unter Abspaltung von Phosphorsäure kann nur selten und immer seltener eintreten, bis schliesslich, wenn alle Schwefelsäuremolecüle entwichen sind, der Process beendet ist.

Schon Berthollet hat die mit den neueren Anschauungen vollständig übereinstimmende Ansicht ausgesprochen, dass in allen den Fällen, in denen Reactionen stattfinden, welche der Affinität entgegenwirken, im ersten Momente stets nur partielle Reactionen eintreten, dass dieselben aber dadurch zu totalen werden können, dass die gefällten oder gasförmig gewordenen Verbindungen der Einwirkung der gelöst gebliebenen entzogen werden.

Es braucht zum Schlusse wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dass alle Betrachtungen, welche wir im Vorhergehenden für Molecülpaare von der Form:



angestellt haben, auch vollständig für Molecülpaare von der Form:



bestehen bleiben, und dass wir es dann wieder mit den Vorgängen zu thun haben, die wir im engeren Sinne mit dem Namen: „Dissociationserscheinungen" bezeichnen.

7. Die Horstmann'sche[1]) Theorie der partiellen Wechselzersetzungen.

Irgend eine chemische Reaction wird solange in einem Sinne fortschreiten, bis die Entropie des Systemes so gross geworden ist, als dies durch die in Betracht kommenden Veränderungen möglich ist. Wird dieses Maximum erreicht, noch ehe die Reaction zu Ende geführt ist, so bleibt dieselbe unvollständig; häufig jedoch wird dieses Maximum erst dann eintreten, wenn die Umsetzung sich auf alle oder wenigstens fast alle Molecüle erstreckt hat.

Nach den schon früher gegebenen Auseinandersetzungen wird die Entropie durch alle positiven Verwandlungen vermehrt, durch alle negativen vermindert.

---

1) A. Horstmann, Theorie der Dissociation, Liebig's Annalen Bd. 170, S. 192 bis 210.

Wir zählen zunächst die vorzugsweise bei chemischen Processen in Betracht kommenden Verwandlungen auf:

1) Die Verwandlung von potentieller Energie der Affinität in Wärme ist eine positive Verwandlung; durch die Umsetzung von Wärme in chemische Arbeit, welche vorzugsweise bei der Dissociation und partiellen Wechselzersetzung in Frage kommt, wird hingegen die Entropie vermindert.

2) Der Uebergang von Wärme von heissen Körpern auf kältere ist eine positive Verwandlung, also wird durch Erwärmung die Entropie des Systemes vermehrt, durch Abkühlung vermindert.

3) Jede Vermehrung der Disgregation, welche dadurch herbeigeführt wird, dass man die Abstände der Atome vergrössert, sei dies dadurch, dass sich einzelne Molecülarten als Gase ganz entfernen, oder dass man dem System ein grösseres Volumen anweist, repräsentirt eine positive Verwandlung. — Wird hingegen durch Vermehrung der Zahl der Molecüle, welche in einem gegebenen Raume vorhanden sind, der Abstand der Molecüle vermindert, so wird hierdurch die Entropie verkleinert.

4) Durch Umsetzung von Arbeit in Wärme wird bei dem fraglichen chemischen Processe ebenfalls die Entropie vermehrt, während sie hingegen abnimmt, sowie Wärme in irgend welcher Form in Arbeit verwandelt wird.

Wir wollen dies an einer der einfachsten Dissociationserscheinungen, an der Zersetzung eines Gases in gasförmige Bestandtheile durch Erwärmen bei constantem Volumen näher erläutern.

Die Entropie wird in diesem Falle am grössten sein, wenn möglichst viele Molecüle zersetzt, aber möglichst wenig Wärme verbraucht worden ist und wenn ausserdem die Molecüle jedes der drei Gase möglichst weit auseinander gerückt sind. Diesen Bedingungen wird im Allgemeinen nicht gleichzeitig bei vollständiger Zersetzung genügt werden können, deshalb wird nur ein mit wachsender Temperatur zunehmender Theil zersetzt werden.

Wir wissen, dass nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie die Aenderung der Entropie eines isolirten Systemes nur positiv sein kann. Es drückt dies die Fundamentalgleichung des zweiten Hauptsatzes:

$$\int \frac{dQ}{T} \gtreqless 0$$

aus.

In einem selbstständigen, von anderen Körpern unabhängigen Systeme kann eine chemische Reaction nur dann beginnen und sich fortsetzen, wenn die gesammte Zunahme, welche die Entropie durch die einzelnen Vorgänge erleidet, die gleichzeitige gesammte Abnahme überwiegt. Die Reaction muss aufhören, sowie die Abnahme die Zunahme zu über-

wiegen im Begriff ist, d. h. es wird Gleichgewicht eintreten, sowie die Entropie ein Maximum erreicht hat.

Wir haben nun früher (Bd. 2, I, A, 4, S. 9) für die Entropie die Form $Y + Z$ angenommen, worin Z die Disgregation des Systemes, und Y der von der Anordnung der Molecüle unabhängige Theil der Entropie ist. Die Bedingung für den Eintritt des Gleichgewichtes bei einer Reaction wird sich demnach durch die Gleichung:

$$\delta (Y + Z) = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

ausdrücken lassen.

Bezeichnet man mit x die relative Menge eines Körpers, in Moleculargewichten ausgedrückt, der sich bei der Reaction zerlegt [1]), so kann x auch als Maass für den Grad der Vollendung der chemischen Reaction benutzt werden. Man kann dann x als unabhängige Variable benutzen und behaupten: die Gleichung 1) wird erfüllt sein, die Reaction, um die es sich handelt, wird einen Gleichgewichtszustand erreicht haben, wenn:

$$\frac{\partial (Y + Z)}{\partial x} = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

ist.

Bezeichnet nun Q diejenige Menge calorischer Energie, welche aufgewendet werden muss, um unter den gegebenen Umständen ein Moleculargewicht des Körpers, auf den sich x bezieht, vollständig zu zersetzen, dann ist zur Vollendung der Reaction noch eine Energiemenge $Q \,.\, x$ nöthig.

Man kann demnach für die Grösse Y, welche ausser der Disgregation den Betrag der Entropie des Systemes bestimmt, setzen:

$$Y = \frac{Q \,.\, x}{T}.$$

Demnach findet Gleichgewicht statt, wenn:

$$\frac{1}{T} \cdot \left(Q + x \cdot \frac{\partial Q}{\partial x}\right) + \frac{\partial Z}{\partial x} = 0 \quad \ldots \ldots \quad 3)$$

ist.

Von dieser Gleichung soll nun in einem speciellen Falle Anwendung gemacht werden. Nehmen wir an, von einem Moleculargewichte eines festen Körpers, der beim Erhitzen in zwei Bestandtheile, einen festen und einen gasförmigen zerfällt (z. B. kohlensaurer Kalk in Aetzkalk und Kohlensäure), sei im gegebenen Momente noch ein Bruchtheil x unzersetzt. Aus jedem Molecül des ursprünglichen Körpers mögen sich r Molecüle des einen und s Molecüle des anderen Zersetzungsproductes bilden,

[1]) Wir folgen hier in der Hauptsache den Ausführungen der A. Horstmann'schen Originalabhandlung, Liebig's Annalen Bd. 170, S. 198.

und von dem ersten der beiden mögen m Moleculargewichte im Ueberschuss vorhanden sein. Alsdann ist die Disgregation des Systemes Z gleich:

$$Z = x \,.\, Z_1 + \{r \,.\, (1 - x) + m\} \,.\, Z_2 + s \,.\, (1 - x) \,.\, Z_3 \quad . . \quad 4)$$

wenn Z_1, Z_2, Z_3 die Disgregationen je eines Moleculargewichtes der ursprünglichen Substanz, des einen und des anderen Zersetzungsproductes sind. Sind nun der sich zersetzende Körper und das Zersetzungsproduct, von dem $r + m$ Moleculargewichte vorhanden sind, feste Körper, so sind Z_1 und Z_2 von x unabhängig, hingegen hängt Z_3 von dem Raume ab, welcher dem Gase zur Verfügung steht. Ist u das Volumen eines Moleculargewichtes des gasförmigen Zersetzungsproductes beim Drucke p und der absoluten Temperatur T, so ist bekanntlich (Bd. 2, I, A, 4, S. 7, Gleichung 4):

$$Z_3 = Z_3' + \frac{1}{J} \cdot R \,.\, lognat \frac{u}{u_0} \quad . . . . . \quad 5)$$

wenn Z_3' die Disgregation eines Moleculargewichts des Gases ist, wenn dasselbe das Normalvolumen u_0 besitzt, und R ist die Constante des Ausdehnungsgesetzes vollkommener Gase, bezogen auf ein Moleculargewicht des betreffenden Gases.

Die Wärmemenge Q besteht aus zwei Theilen, aus der eigentlichen Zersetzungswärme q und der auf Ueberwindung des Druckes p bei Entwickelung des Gasvolumens u verwendeten in Arbeit umgesetzten Wärmemenge:

$$\frac{1}{J} \cdot p \,.\, u;$$

bekanntlich ist aber:

$$\frac{1}{J} \cdot p \,.\, u = \frac{1}{J} \cdot R \,.\, T,$$

und demnach gilt die Gleichung:

$$Q = q + \frac{1}{J} \cdot R \,.\, T \quad . . . . \quad 6)$$

Führt man für Q und Z die in den Gleichungen 3) und 4) gefundenen Werthe ein, so nimmt die Gleichung 3) folgende Gestalt an:

$$\frac{1}{T} \cdot \left(q + \frac{R}{J} \cdot T + x \cdot \frac{\partial q}{\partial x} + x \cdot \frac{R}{J} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}\right) + x \frac{\partial Z_1}{\partial x} + Z_1 \cdot$$
$$+ \{r\,(1 - x) + m\} \cdot \frac{\partial Z_2}{\partial x} - r \,.\, Z_2 + s \,.\, (1 - x) \cdot \frac{\partial Z_3}{\partial x} - s \,.\, Z_3 = 0.$$

Differenzirt man aus und beachtet, dass q, T, u, Z_1, Z_2 von x unabhängig sind, so findet man:

$$\frac{q}{T} + \frac{R}{J} + Z_1 - r\, Z_2 - s \,.\, Z_3' - s \cdot \frac{R}{J} \cdot lognat \frac{u}{u_0} = 0.$$

Setzt man die Grösse:

$$Z_1 - r \cdot Z_2 - s \cdot Z_3' = C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7)$$

so nimmt die Gleichung die Form an:

$$\frac{q}{T} + \frac{R}{J} \cdot \left(1 - s \cdot lognat \frac{u}{u_0}\right) + C = 0 \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

Diese Grösse C ist die Aenderung, welche die Disgregation erleiden würde, wenn das entwickelte Gas das Molecularvolumen u_0 hätte; C ist demnach, ebenso wie q, nur noch von T abhängig, dagegen unabhängig von x.

Die Gleichung enthält daher nur noch eine Grösse, nämlich u, welche sich mit x ändert. Es wird daher, sofern T bestimmt ist, nur einen bestimmten Werth des specifischen Volumens, oder da:

$$p = \frac{R \cdot T}{u}$$

ist, des Druckes geben, bei dem Gleichgewicht stattfindet.

Die Dissociationsspannung hängt also lediglich von der Temperatur ab, ist dagegen unabhängig von dem Verhältnisse, in welchem dem sich zersetzenden festen Körper das feste Dissociationsproduct beigemischt ist, so lange sich die Disgregation des festen Körpers nicht wesentlich ändert. —

Hiermit stimmen bekanntlich die Resultate der Arbeiten von Debray[1]) über die Dissociation des kohlensauren Kalkes, die von Lamy[2]) über die Verbindung von Ammoniak mit Chlorcalcium, die von Isambert[3]) über die Ammoniakverbindungen der Chlorüre, die von G. Wiedemann[4]) über die Dissociation wasserhaltiger Salze und die Beobachtungen von A. Horstmann[5]) an der Verbindung von Chlorsilber und Ammoniak überein; die Versuche von A. Weinhold[6]) über Chlorcalciumammoniak und Calciumcarbonat und die Beobachtungen von A. Naumann[7]) über das Verhalten des Kupfervitriols in der Wärme, scheinen hingegen den Consequenzen der Horstmann'schen Theorie zu widersprechen.

Die Dissociationsspannungen können bei der nämlichen Temperatur nur dann verschieden sein, wenn C und q bei derselben Temperatur verschiedene Werthe besitzen.

Bei allotropen Modificationen derselben Substanz ändert sich einerseits bekanntlich q beim Uebergange von einem Zustande in den anderen, und andererseits ist meist auch die Dichte und somit die Disgregation

---

1) Compt. rend. Bd. 64, S. 603.
2) Compt. rend. Bd. 70, S. 393.
3) Compt. rend. Bd. 66, S. 1295, u. Bd. 70, S. 456.
4) Pogg. Ann. Jubelband, S. 474.
5) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 9, S. 750.
6) Programm d. Chemnitzer höh. Gewerbeschule, Ostern 1873, S. 34.
7) A. Naumann, Allgemeine und physikalische Chemie (Heidelberg 1877), S. 392.

verschiedener Modificationen derselben Substanz bei gleichen Temperaturen nicht dieselbe.

Ganz in Uebereinstimmung hiermit fanden Troost und Hautefeuille[1]) die Dampftension über rothem Phosphor beträchtlich kleiner, als über gewöhnlichem Phosphor, und schon früher hatten sie Aehnliches beim Uebergang der Cyansäure in Cyanursäure beobachtet. —

Wir wenden uns nun zur Anwendung der Horstmann'schen Gleichung auf den einfachen Specialfall, dass sich ein gasförmiger Körper in zwei gasförmige Bestandtheile zersetzt. Alsdann besitzen alle Disgregationen Z_1, Z_2, Z_3 die Form der Gleichung 5) (S. 398):

$$Z = Z' + \frac{R}{J} \cdot \; lognat \, \frac{u}{u_0}.$$

Die Gleichung 2) nimmt in diesem Falle die Form:

$$\frac{q}{T} + \frac{R}{J} \cdot \left(1 + \frac{2x}{2 - x + m} - log. \frac{1}{u_0} \cdot \frac{x}{(1 - x + m)(1 - x)}\right) + C = 0 \qquad 9)$$

an. Hierin bedeutet diesmal C die Aenderung der Disgregation bei der Zersetzung eines Moleculargewichtes, wenn vor und nach der Zersetzung die Gase das Molecularvolumen u_0 haben. Alsdann ist, wenn alle drei Gase als vollkommene angesehen werden können, C von T unabhängig.

Ist $m = 0$, so gilt die Formel für die bekannten im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche über Dissociation gasförmiger Bestandtheile. In der That ist, wie dies die Formel verlangt, der Grad der Dissociation lediglich von der Temperatur T abhängig und nimmt mit dieser zu. Sogar die Form der Function, in welcher Horstmann die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur aus der Theorie erhält, stimmt mit den bekannten Dissociationsversuchen gasförmiger Substanzen, die wir Bd. II B, 2, S. 370 mittheilten, recht gut überein.

Ist m nicht gleich Null, d. h. ist eines der Zersetzungsproducte im Ueberschusse vorhanden, so ergiebt sich bei gleicher Temperatur ein grösseres x, als man erhält, wenn $m = 0$ ist. Der Grad der Dissociation wird bei Gasen durch Massenwirkung vermindert, jedoch ist dieser Einfluss um so geringer, je weiter die Zersetzung schon fortgeschritten ist.

Die erste dieser Consequenzen hat Horstmann durch umfängliche Versuche über die Dissociation von carbaminsaurem Ammoniak in einer Atmosphäre von Kohlensäure und von Ammoniak bestätigt. Wir entnehmen nachstehende Tabellen der Horstmann'schen Arbeit:

---

[1]) Comptes rendus Bd. 76, S. 76 bis 80, S. 219 bis 222. Auch vergleiche man den von St. Claire Deville in Gemeinschaft mit Dumas und Cahours verfassten Bericht: Rapport sur un mémoire de M. M. Troost et Hautefeuille sur les transformations isomériques et allotropiques. Comptes rendus Bd. 76, S. 1175 bis 118.

Dissociation des carbaminsauren Ammoniaks in einer Kohlensäure-atmosphäre.

Temperatur	Gesammt-druck des Gas-gemisches π	Partialdruck der Kohlen-säure P	Partialdruck d. carbamins. Ammoniaks p_1	Druck reinen Dampfes des carbamins. Ammoniaks p	$\frac{P}{p}$	$\frac{p_1}{p}$
20,4° C.	78,9 mm	33,5 mm	45,4 mm	66,2 mm	0,52	0,71
21,8	105,8	69,9	35,9	71,0	0,98	0,51
18,3	112,4	87,4	25,0	55,0	1,59	0,45
18,3	145,4	122,3	23,1	55,0	2,22	0,42
17,9	167,9	148,9	19,0	53,3	2,79	0,36
18,6	203,4	185,5	17,9	56,3	3,28	0,32
17,9	193,3	175,7	17,6	53,3	3,30	0,33
17,8	225,3	208,4	16,9	53,0	3,93	0,32
17,6	243,6	228,5	15,1	52,3	4,37	0,29
18,6	302,9	288,3	14,6	56,5	5,10	0,26
17,7	297,5	285,6	12,9	52,6	5,43	0,24
17,7	328,8	315,8	13,0	52,6	5,99	0,25
18,4	353,7	340,7	13,0	55,5	6,14	0,23
18,4	426,4	416,8	9,6	55,4	7,52	0,18

Dissociation des carbaminsauren Ammoniaks in einer Ammoniak-atmosphäre.

Temperatur	Gesammt-druck des Ge-misches π	Partialdruck der Kohlen-säure P	Partialdruck d. carbamins. Ammoniaks p_1	Druck reinen Dampfes des carbamins. Ammoniaks p	$\frac{P}{p}$	$\frac{p_1}{p}$
21,8° C.	69,5 mm	24,4 mm	45,1 mm	70,9 mm	0,36	0,67
20,6	75,2	35,4	39,8	65,3	0,54	0,61
20,8	86,9	57,1	29,8	66,2	0,86	0,45
17,7	68,9	48,6	20,3	52,6	0,92	0,39
20,8	88,5	66,1	22,4	66,2	1,00	0,34
22,0	103,5	89,1	14,4	72,1	1,24	0,20
20,8	108,1	93,4	14,7	66,2	1,41	0,22
20,4	111,8	92,6	19,2	64,3	1,44	0,30

Temperatur	Gesammtdruck des Gemisches π	Partialdruck der Kohlensäure P	Partialdruck d. carbamins. Ammoniaks p_1	Druck reinen Dampfes des carbamins. Ammoniaks p	$\frac{P}{p}$	$\frac{p_1}{p}$
17,3° C.	99,7 mm	86,0 mm	13,7 mm	51,2 mm	1,68	0,27
21,7	132,1	125,2	6,9	70,4	1,78	0,10
20,7	154,5	141,6	12,9	65,8	2,15	0,20
17,3	128,0	119,0	9,0	51,2	2,33	0,17
21,7	168,1	165,8	2,3	70,4	2,36	0,03
17,4	155,5	146,4	9,1	51,5	2,84	0,18
21,6	203,3	201,2	2,1	69,9	2,88	0,03
21,7	235,0	232,9	2,1	70,4	3,31	0,03
17,1	180,3	173,3	7,0	50,5	3,43	0,14
20,6	231,1	226,4	4,7	65,3	3,47	0,07
21,8	293,6	292,0	1,6	70,9	4,15	0,02
20,8	295,6	289,2	6,4	66,2	4,43	0,10
21,6	325,9	324,8	1,1	69,9	4,61	0,02
21,9	374,5	372,2	2,3	71,5	5,24	0,03
20,5	417,4	416,2	1,2	64,8	6,42	0,02
17,8	359,8	355,3	4,5	53,0	6,71	0,08

Es wurde der Gesammtdruck π des Gemisches direct aus der Depression der Quecksilbersäule eines Barometers ermittelt. Den Druck P des zugeführten überschüssigen Gases bestimmte man aus der zugeführten Menge und seinem derzeitigen Volumen. Die Differenz $\pi - P = p_1$ dieser beiden Drucke ist der Partialdruck des carbaminsauren Ammoniaks in der Atmosphäre des überschüssigen Gases, hingegen ist p die aus A. Naumann's umfänglichen Beobachtungen durch Interpolation berechnete Dissociationsspannung des carbaminsauren Ammoniaks im Vacuum bei der Temperatur der Ablesung.

Die obigen Tabellen zeigen sofort, dass die Dissociationsspannung bei Anwesenheit von Ammoniak oder Kohlensäure kleiner ist, als im leeren Raume, und zwar nimmt dieselbe um so mehr ab, je grösser der Ueberschuss des betreffenden Gases ist.

Aus den Principien der kinetischen Gastheorie lässt sich dies leicht erklären. Die Zahl der zersetzten Molecüle hängt hauptsächlich von der Temperatur ab, ist aber jedenfalls nahezu unabhängig von der Zusammensetzung des Gasgemisches. Bei Ueberschuss eines Gases müssen aber die Molecüle des nicht überschüssigen Gases öfter mit den anderen Molecülen unter geeigneten Umständen zusammentreffen und es werden sich daher in gleichen Zeiten mehr Molecüle der Verbin-

dung bilden, als wenn der Ueberschuss des einen Bestandtheiles nicht vorhanden wäre. Die Dissociationsspannung der Verbindung muss demnach abnehmen, wie dies die Versuche auch zeigen.

Auch kann leicht erkannt werden, dass die Dissociationsspannung des carbaminsauren Ammoniaks bei gleichem Partialdrucke des überschüssigen Gases stets mehr durch Ammoniak herabgedrückt wird, als durch Kohlensäure. Es rührt dies selbstverständlich davon her, dass bei Anwesenheit eines gleich grossen procentalen Ueberschusses von Ammoniakmolecülen stets mehr Molecüle carbaminsauren Ammoniaks in einer bestimmten Zeit gebildet werden, als bei Anwesenheit von Kohlensäure. Zwei Ammoniakmolecüle bedürfen nur je eines Kohlensäuremolecüles, um ein Molecül carbaminsaures Ammoniak zu bilden, während jedes Kohlensäuremolecül zu demselben Zwecke mit zwei Ammoniakmolecülen unter den geeigneten Bedingungen zusammentreffen muss.

Auch hat Horstmann noch besonders bewiesen, dass die Spannkraftsverminderung eine specifische Wirkung der Zersetzungsproducte des carbaminsauren Ammoniaks ist; denn bei Versuchen mit einem indifferenten Gase (atmosphärischer Luft) zeigte die Substanz in der Gasatmosphäre fast genau dieselbe Dissociationsspannung, wie im leeren Raume. Man erkennt dies leicht aus nachstehender Tabelle:

Dissociationsspannung des carbaminsauren Ammoniaks in einem indifferenten Gase.

Temperatur	Gesammtdruck des Gemisches π	Partialdruck des indifferent. Gases P	Partialdruck des carbamins. Ammoniaks im Gemische p_1	Dissociationsspannung d. carbamins. Ammoniaks im Vacuum
17,9	177,6 mm	121,8 mm	55,8 mm	53,3
18,0	240,8	185,6	55,2	53,7
18,0	446,6	390,1	56,5	53,7
17,7	443,8	388,7	55,1	52,6

Die etwas höhere Dissociationsspannung im indifferenten Gase ist jedenfalls dem Umstande zuzuschreiben, dass in Folge der Anwesenheit der fremdartigen Molecüle die Bestandtheile des carbaminsauren Ammoniaks sich seltener unter den zur Neubildung der Verbindung geeigneten Umständen treffen können, als wenn fremde Molecüle nicht vorhanden sind, während die fast allein von der Temperatur abhängige Anzahl der in gleichen Zeiten zersetzten Molecüle nahezu ungeändert bleibt. Bei solchen gasförmigen Substanzen, die aus gleichen Volumen der Bestand-

theile zusammengesetzt sind (wie z. B. Salmiak aus gleichen Volum NH_3 und HCl), muss ein gleich grosser Ueberschuss von jedem der B standtheile die gleiche Wirkung hervorbringen[1]).

Auch die partiellen Wechselzersetzungen im eigentlichen Sinne d Wortes lassen sich mit Hülfe des zweiten Hauptsatzes der mechanisch Wärmetheorie in durchaus befriedigender Weise behandeln. Nehm wir zunächst an, es handele sich um die Reaction bei Einwirkung v Wasserdampf auf Eisen. Alsdann haben die Disgregationen Z_1 und Z_3 Wasserdampf und Wasserstoff die für Gase gegebene Form (Gleichung Z_2 und Z_4 hingegen beziehen sich auf Eisenoxydul und Eisen, also feste Körper, und sind deshalb vom Grade der Dissociation unabhäng

Die äussere Arbeit ist Null, da für jedes verschwindende Volum H_2O ein gleich grosses Volumen H_2 entsteht. Es ist demnach $Q =$ und die Bedingung des Gleichgewichtes in einem begrenzten Ra wird:

$$\frac{q}{T} + \frac{R}{J} \cdot \left(1 - lognat\, \frac{p_1}{p_2}\right) + C = 0 \;\ldots\ldots$$

Hierin ist C wiederum die Disgregationsänderung für den Fall, d die Gase auf ein Normalvolumen gebracht worden sind; p_1 und p_2 die Partialdrucke der beiden Gase. Man erkennt leicht, dass bei c stanter Temperatur das Verhältniss $\frac{p_1}{p_2}$ constant sein muss.

Behandelt man die partielle Wechselzersetzung zweier löslicher S z. B. Na_2SO_4 und $NaNO_3$, bei Ueberschuss beider Säuren, so kommt relative Menge jeder Substanz bei der Dissociation in Frage, da sich Disgregation jedes der gelösten Bestandtheile mit fortschreitender setzung ändert. Nimmt man an, dass in verdünnten Lösungen die gregation eines Salzes in ähnlicher Weise von der Entfernung se Molecüle abhängt, wie bei einem permanenten Gase, so findet man, Gleichgewicht stattfindet, wenn:

$$a \cdot p \cdot q = p' \cdot q' \;\ldots\ldots\ldots$$

wenn p, q, p', q' die relativen Mengen der reagirenden Substan Schwefelsaures Natrium, Salpetersaures Ammonium, Schwefelsäure Salpetersäure und a eine Constante bezeichnet.

Dies ist aber dieselbe Formel, welche Guldberg[2]) für die Mas wirkungen aus anderen Gesichtspunkten ableitete und welche J. Tho sen[3]) experimentell bestätigt hat.

---

[1]) Man vergleiche die Beobachtungen von Friedel mit $C_2H_6O \cdot HCl$. Compt. Bd. 81, S. 152.

[2]) C. M. Guldberg und P. Waage, Études sur les affinités chimiques, Chri nia, Universitätsprogramm 1867.

[3]) J. Thomsen, Ueber die Berthollet'sche Affinitätstheorie; Pogg. Ann. Bd. S. 94, Gl. 10.

Endlich führt **Horstmann** noch als Beleg für die Richtigkeit seiner Theorie die partielle Wechselzersetzung zwischen Lösungen von kohlensaurem Kali und von schwefelsaurem Baryt an. In diesem Falle bleiben nur zwei Körper, nämlich K_2SO_4 und K_2CO_3, in Lösung, während die beiden anderen in Betracht kommenden Substanzen, $BaSO_4$ und $BaCO_3$, fest sind. Ganz in Uebereinstimmung mit der Theorie, nach welcher feste Körper keinen Einfluss auf den Grad der partiellen Wechselzersetzung haben sollen, fanden **Guldberg** und **Waage**[1]) durch Versuche, dass eine Vermehrung der Massen der festen Körper die gegenseitige Wirkung der Substanzen nur äusserst wenig beeinflusse. Nach der Theorie muss, wenn unsere Annahme, dass Salze in verdünnten Lösungen sich ähnlich wie Gase verhalten, richtig ist, das Verhältniss $K_2SO_4 : K_2CO_3$ wesentlich nur eine Function der Temperatur und für dieselbe Temperatur also $K_2SO_4 : K_2CO_3$ nahezu constant und fast unabhängig vom Verhältniss $BaSO_4 : BaCO_3$ sein. Die Zahlen der nachstehenden, der Arbeit der beiden schwedischen Gelehrten entnommenen Tabelle bestätigen diese Folgerungen der Theorie vollkommen.

Partielle Wechselzersetzung zwischen:



$BaSO_4$, K_2CO_3, $BaCO_3$, K_2SO_4 [2]).

Anfangszustand	Temperatur	Endzustand	
		$K_2SO_4 : K_2CO_3$	$BaSO_4 : BaCO_3$
(1 $BaSO_4$, 1/4 K_2CO_3)	100° C.	0,17	26,8
(1 $BaSO_4$, 1/2 K_2CO_3)	100	0,19	11,5
(1 $BaSO_4$, 1 K_2CO_3)	100	0,25	4,0
(1 $BaCO_3$, 1 K_2SO_4)	100	0,21	4,7
(1 $BaSO_4$, 2 K_2CO_3)	100	0,22	1,4
(1 $BaSO_4$, 3 K_2CO_3)	100	0,23	0,75
(1 $BaSO_4$, 4 K_2CO_3)	100	0,24	0,17
(1 $BaSO_4$, 5 K_2CO_3)	100	0,24	0,03
(1 $BaSO_4$, 5 K_2CO_3)	15	0,04	4,3

Horstmann hat auch noch darauf aufmerksam gemacht, dass unter Umständen der Grad der partiellen Wechselzersetzung nur in sehr geringem Maasse von der Temperatur beeinflusst werden kann, nämlich

---

1) C. M. **Guldberg** und P. **Waage** a. a. O. S. 59.
2) Die Lösungen enthalten 1 Molecül Salz auf 500 Molecüle Wasser.

dann, wenn $\frac{Q}{T}$ in Gleichung 6) sehr klein ist und auch die Grösse Z sich nur wenig mit der Temperatur ändert.

Wir sehen also, dass die Horstmann'sche Theorie fast allerorts durch die Erfahrung bestätigt wird [1]) und dass der von Pfaundler eingeschlagene Weg, den Mechanismus der Vorgänge aus der kinetischen Gastheorie zu erklären, in allen Fällen ein zutreffendes Bild von dem Verlaufe der Erscheinung zu entwerfen gestattet.

8. Ueber die Beschaffenheit der Lösungen.

Mit den soeben besprochenen Erscheinungen der partiellen Wechselzersetzung in engstem Zusammenhange steht die Thatsache, dass die Salze schwacher Basen und schwacher Säuren im gelösten Zustande sich in einem mit wachsender Verdünnung zunehmenden Zustande der Zersetzung befinden.

Die in Wasser gelösten starken Säuren und starken Basen bilden bei Vereinigung in gehöriger Aequivalentzahl neutrale und durchaus beständige Salze. Die bei der Bildung von einem Aequivalente Salz entwickelte Wärmemenge wird durch Zufügung neuer Wassermengen oder neuer Mengen der Säure oder neuer Mengen derselben oder einer andern Basis nicht erheblich geändert. Die geringfügigen Wärmeerscheinungen, welche etwa wahrgenommen werden, können durch die weitere Verdünnung der Salzlösungen vollkommen erklärt werden. In diese Kategorie der beständigen Salze gehören die Chloride, Nitrate und die neutralen Sulfate der fixen Alkalien.

Es zeigen dies z. B. die nachstehenden Versuche von Berthelot und Saint Martin [2]):

1 Aequiv. Salz und 1 Aequiv. Säure in je 2 Liter Wasser gelöst:

$(KCl\,Aq, HCl\,Aq)$	$= -30$	Cal.
$(NaCl\,Aq, HCl\,Aq)$	$= -30$	„
$(AmCl\,Aq, HCl\,Aq)$	$= -40$	„
$(NO_3K\,Aq, NO_3H\,Aq)$	$= +10$	„
$(NO_3Na\,Aq, NO_3H\,Aq)$	$= -40$	„
$(NO_3Am\,Aq, NO_3H\,Aq)$	$= +20$	„

Die beobachteten Wärmemengen sind äusserst gering, übersteigen kaum die unvermeidlichen Beobachtungsfehler und sind höchstens von der Ordnung der durch weitere Verdünnung der Lösungen hervorgebrachten Wärmeerscheinungen.

---

[1]) Pfaundler hat (Ber. der chem. Gesellsch. Bd. 9, S. 1152 bis 1157) gezeigt, dass die Horstmann'sche und die von ihm selbst aufgestellte Theorie im Princip nicht verschieden sind.

[2]) Comptes rendus Bd. 69, S. 464.

Gleichzeitig beweisen diese Zahlen, dass im gelösten Zustande saure Salze der einbasischen Säuren nicht bestehen.

Die schwachen Säuren hingegen bilden selbst mit den starken Basen Salze, welche durch Wasser zersetzbar sind. Diese Zersetzung nimmt mit wachsenden Wassermengen zu und nimmt ab, wenn die Säure oder Basis im Ueberschusse vorhanden ist.

Es bedarf wohl kaum des besonderen Hinweises, dass diese letzte Thatsache durch die im vorhergehenden Capitel gegebenen Mittheilungen über den Einfluss der Quantitäten der Substanzen bei chemischen Reactionen ihre zureichende Erklärung findet.

Ebenso werden die Salze der schwachen Basen und der Metalloxyde [1]) selbst mit starken Säuren, noch mehr aber die Salze dieser Basen mit schwachen Säuren durch Verdünnung mit Säuren merklich zersetzt.

Die Borate, Carbonate, Cyanide, Sulfide, Phenate der Alkalien und selbst die Acetate, Butyrate, Valerianate, welche letztere den Uebergang von den Salzen der starken Säuren zu denjenigen der schwachen Säuren bilden, zeigen bei zunehmendem Wasserzusatze eine Zersetzung, welche bis zu einer gewissen Grenze fortschreitet. Die Alkoholate [2]) der Alkalien, die sich vom Aethylalkohol, dem Mannit, dem Glycerin u. s. f. ableiten, werden hingegen schon durch den ersten Wasserzusatz fast vollkommen zersetzt; die absorbirte Wärmemenge ist nämlich schon bei der ersten Zuführung von Wasser fast eben so gross, als die Wärmemenge, welche bei der Bildung des neutralen Salzes entwickelt wurde.

Die Salze des Ammoniaks zeigen, selbst wenn die Säuren zu den starken gehören, deutliche Spuren von Zersetzung durch Wasser (man sehe z. B. Bd. 2, II, C, 3, S. 380).

Bei den Salzen, welche das Ammoniak mit schwachen Säuren bildet, ist die Zersetzung durch Wasser noch viel auffälliger. Das neutrale Carbonat und Phenat des Ammoniaks wird z. B. durch Wasser viel stärker zersetzt, als die Carbonate und Phenate der festen Alkalien.

Gelöste Salze reagiren derart auf einander, dass sich die starken Säuren der starken Basen bemächtigen und die schwache Säure sich mit der schwachen Basis verbindet. Kaliumcarbonat z. B. zersetzt sich mit einer äquivalenten Menge von gelöstem Ammoniumsulfat und führt zur Bildung von Kaliumsulfat und Ammoniumcarbonat. Es wird dieser Vorgang durch eine Entwickelung von 3200 Calorien angedeutet [3]). Ebenso zersetzen sich die Borate, Cyanide, Phenate der Alkalien in Gegenwart von Chlorammonium oder Ammoniumsulfat, und bilden Chloride

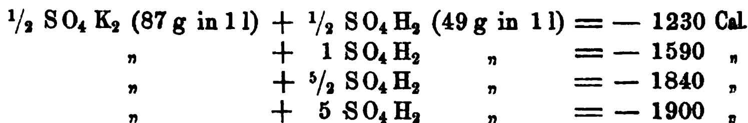
[1]) Berthelot, Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 29, S. 458, 467, 474, u. Bd. 30, S. 145. — [2]) Berthelot, Ann. d. chim. et d. phys. 4. Serie. Bd. 29, S. 291 und 461, zumal S. 634. Auch sehe man die Zusammenstellung der Berthelot'schen Arbeiten über die Constitution der Lösungen in Naumann, Allgemeine und physikalische Chemie, S. 627 u. s. f., welche wir mehrfach benutzt haben. — [3]) Man sehe Berthelot, Comptes rendus Bd. 73, S. 1051.

und Sulfate der Alkalien. Ebenso zersetzt sich Natriumacetat durch die Sulfate, Chloride, Nitrate des Eisens, des Zinks, des Kupfers unter Bildung der Sulfate, Chloride, Nitrate des Natriums [1]). Auch diese Vorgänge sind durch das thermische Verhalten leicht zu erkennen. Ist das eine, oder sind beide Salze in der Lösung im Zustande theilweiser Zersetzung, so bilden sich immer (die Ausnahmen werden wir im Folgenden mittheilen) diejenigen Salze, bei deren Entstehung die grösstmögliche Wärmemenge entwickelt wird.

Bei Einwirkung von Wasser auf die sauren Salze der zweibasischen Säuren stellt sich ein von den relativen Mengen der Componenten abhängiges Gleichgewicht zwischen Wasser, dem sauren Salze, der Säure und dem neutralen Salze her. Alle vier Körper bestehen, ganz entsprechend der im vorigen Capitel entwickelten Theorie, gleichzeitig neben einander. — Welche Wirkung das Wasser eigentlich hierbei spielt, ist selbstverständlich nur äusserst schwierig zu erkennen. Das Wasser kann nämlich in sofern chemisch im engeren Sinne wirken, als die Säure und auch die Basis mit Wasser verschiedene Hydrate, die Salzmolecüle mit Wassermolecülen zusammengesetzte Molecüle bilden können, ähnlich den Molecülgruppen, aus welchen die krystallisirten Salze bestehen; andererseits aber kann das Wasser auch lediglich dadurch zersetzend auf die Salze wirken, dass die Bestandtheile der durch Zusammenstösse zerspaltenen Molecüle in grösseren Wassermengen immer seltener mit den anderen zur Bildung des Salzes gehörigen Molecülen zusammentreffen können [2]). Zumal der letztgenannte Umstand würde eine stete Zunahme der Zersetzung der Salze mit wachsender Wassermenge unter Wärmeabsorption vollständig erklären. Höchst wahrscheinlich aber sind in den meisten Fällen beide angeführten Momente auf den Verlauf der Erscheinung gemeinsam von Einfluss.

Die nachstehend mitgetheilten von Berthelot [3]) herrührenden Beobachtungswerthe bestätigen diese Ansicht vollständig, wenn man berücksichtigt, dass die Bildung des Disulfates des Kaliums aus dem neutralen Kaliumsulfat und aus freier Schwefelsäure von einer Wärmeabsorption von ungefähr 2000 Calorien pro Aequivalent begleitet ist.

1) Behandlung von neutralem Kaliumsulfat mit Schwefelsäure.



$\frac{1}{2}\,SO_4K_2$ (87 g in 1 l) $+ \frac{1}{2}\,SO_4H_2$ (49 g in 1 l) $= -1230$ Cal.
„ $+ 1\,SO_4H_2$ „ $= -1590$ „
„ $+ \frac{5}{2}\,SO_4H_2$ „ $= -1840$ „
„ $+ 5\,SO_4H_2$ „ $= -1900$ „

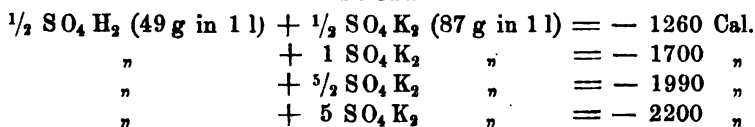
Die absorbirte Wärmemenge nimmt, wie es scheint, zu, bis das 1 Aequiv. neutrales Sulfat vollständig in Disulfat verwandelt worden ist.

---

1) A. a. O. S. 1474 u. Compt. rend. Bd. 74, S. 122. — 2) Vermehrung der Disgregation des Salzes. — 3) Compt. rend. Bd. 75, S. 207 u. 263.

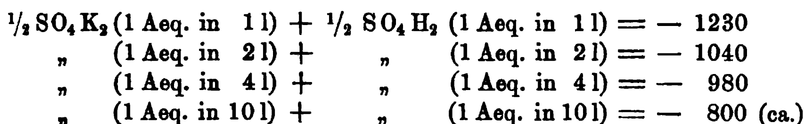
Annähernd dasselbe Resultat ergiebt sich, wenn die Schwefelsäure durch einen wachsenden Zusatz von neutralem Sulfat vollständig in saures schwefelsaures Kali verwandelt wird.

2) Behandlung von Schwefelsäure mit neutralem Kaliumsulfat.



$^1/_2\ SO_4H_2$ (49 g in 1 l)	$+\ ^1/_2\ SO_4K_2$	(87 g in 1 l)	$= -$ 1260 Cal.
"	$+\ 1\ SO_4K_2$	"	$= -$ 1700 "
"	$+\ ^5/_2\ SO_4K_2$	"	$= -$ 1990 "
"	$+\ 5\ SO_4K_2$	"	$= -$ 2200 "

Die zunehmende Zersetzung des Disulfates durch wachsende Wassermengen erkennt man aus folgenden Zahlen:



$^1/_2\ SO_4K_2$	(1 Aeq. in 1 l) $+$	$^1/_2\ SO_4H_2$	(1 Aeq. in 1 l)	$= -$ 1230
"	(1 Aeq. in 2 l) $+$	"	(1 Aeq. in 2 l)	$= -$ 1040
"	(1 Aeq. in 4 l) $+$	"	(1 Aeq. in 4 l)	$= -$ 980
"	(1 Aeq. in 10 l) $+$	"	(1 Aeq. in 10 l)	$= -$ 800 (ca.)

Die Menge des gebildeten Disulfates ist demnach um so geringer, je grösser die angewendete Wassermenge ist. In Folge dieser Zersetzung entbindet eine Lösung von Kaliumdisulfat Wärme, wenn die Lösung weiter mit Wasser verdünnt wird, während die Verdünnung von Lösungen beständiger Salze stets von einer Wärmeabsorption begleitet wird. Eine Lösung von 40 g des Salzes in 1 Liter Wasser entwickelt z. B. bei Verdünnung mit einem gleichen Volumen Wasser + 330 Cal., während die gleiche Verdünnung äquivalenter Lösungen des neutralen Kaliumsulfates und der Schwefelsäure, getrennt ausgeführt, zusammen nur eine Wärmemenge von + 60 Cal. entwickeln.

Ein ganz analoges Verhalten zeigt z. B. auch die zweibasische Oxalsäure. —

Von demselben Gesichtspunkte aus, von dem der Einfluss wachsender Wassermengen auf nicht sehr stabile Salze vollkommen klar erschien, kann man auch erkennen, dass es sich bei Vertheilung einer Base zwischen mehreren Säuren [1]) und einer Säure zwischen mehreren Basen um Vorgänge handelt, welche mit den früher entwickelten Principien der Moleculartheorie durchaus im Einklange sind. —

Wir müssen hierbei nur daran festhalten, dass die Bestandtheile der Molecüle solcher Salze, welche in Lösungen nicht zersetzt werden, so fest an einander haften, dass dieselben bei Zusammenstössen unter einander oder mit anderen Molecülen entweder gar nicht, oder nur in äusserst seltenen und daher im Erfolg nicht bemerkbaren Fällen zerspalten werden.

So wird z. B., wenn man essigsaure und kohlensaure Salze mit äquivalenten Mengen einer stärkeren Säure behandelt, die schwächere Säure vollständig oder wenigstens fast vollständig verdrängt. Man erkennt

---

[1]) Man sehe auch die hierauf bezügliche Thomsen'sche Gleichung 11) auf Seite 404 im vorhergehenden Paragraphen.

dies daraus, dass die bei der Mischung eintretende Wärmeentwickelung fast genau gleich der Differenz der Neutralisationswärmen beider Säuren ist. Die gebildeten Molecüle der Chloride, Nitrate sind so stabil, dass sie, wenn einmal gebildet, nicht wieder zerspalten werden, deshalb nimmt ihre Anzahl fortwährend bis zur vollständigen Umsetzung zu.

Dies zeigen z. B. nachstehende Versuche Berthelot's[1]):


$C_2H_3NaO_2$ (1 Aeq. in 2 l) + NO_3H (1 Aeq. in 2 l) = + 450 Cal.

Differenz der Neutralisationswärmen: 13700 — 13300 = 400 „


NO_3Na (1 Aeq. in 2 l) + $C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 2 l) = — 60 „


$C_2H_3NaO_2$ „ + HCl „ + 460 „

Differenz der Neutralisationswärmen: 13700 — 13300 = 400 .


NaCl (1 Aeq. in 2 l) + $C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 2 l) = 0 .


$^1/_2$ CO_3Na_2 (1 Aeq. in 13 l) + NO_3H (1 Aeq. in 2 l) = 3410 „

Differenz der Neutralisationswärmen: 13700 — 10200 = 3500 „


$^1/_2$ CO_3Na_2 (1 Aeq. in 18 l) + $C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 2 l) = 3140 „

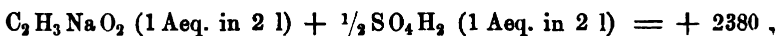
Differenz der Neutralisationswärmen: 13300 — 10200 = 3100 „


$^1/_2$ CO_3Na_2 (1 Aeq. in 18 l) + $^1/_2$ SO_4H_2 (1 Aeq. in 2 l) = + 5520 .

Differenz der Neutralisationswärmen: 15870 — 10200 = 5670 „


CO_3NaH (1 Aeq. in 18 l) + $^1/_2$ $C_4H_6O_6$ (1 Aeq. in 2 l) = + 1610 „

Differenz der Neutralisationswärmen: 13300 — 11600 + 1700 .


$C_2H_3NaO_2$ (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2$ SO_4H_2 (1 Aeq. in 2 l) = + 2380 „

Differenz der Neutralisationswärmen: 15870 — 13300 = 2570 „


$C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2$ SO_4Na_2 (1 Aeq. in 2 l) = — 120 „

Die Behauptung Berthelot's, dass in Lösungen die chemischen Vorgänge immer in dem Sinne verliefen, in welchem dieselben bei Abwesenheit von Wasser vor sich gehen, ist jedenfalls für alle die Fälle richtig, in welchen das verdünnende Wasser lediglich die Disgregation der gelösten Substanzen vergrössert, sie wird dagegen falsch sein, wenn das Wasser mit einem der gelösten oder durch partielle Wechselzersetzung entstehenden Körper Molecularverbindungen bildet und die hierbei entwickelte Wärmetönung grösser ist als die, welche bei irgend einer anderen Art der Vereinigung der dissociirten Molecüle gebildet werden würde.

Als Beispiel für seine Behauptung führt Berthelot an, dass Essigsäure durch die zweibasische Weinsäure, die zweibasische Oxalsäure vollständig durch die einbasische Salpeter- und Salzsäure verdrängt werden, obgleich alle diese Processe mit einer Wärmeabsorption vor sich gehen, welche der Differenz der Neutralisationswärmen fast genau gleich sind.

Die Differenz der Neutralisationswärmen ist negativ, hingegen ist der Unterschied der bei Bildung der festen Salze frei werdenden Wärmemenge positiv im Sinne der eintretenden Reaction.

[1]) Comptes rendus, Bd. 75, S. 435, 480, 538 u. 583, und Ann. de chim. et de phys., 4. Serie, Bd. 30, S. 456 bis 539.

Nachstehende Beobachtungszahlen Berthelot's beweisen dies:

$C_2H_3NaO_2$ (1 Aeq. in 2 l)	$+ \frac{1}{2} C_4H_6O_6$	(1 Aeq. in 4 l)	$= -$	500 Cal.
Differenz der Neutralisationswärmen: 12660 — 13300			$= -$	640 „
$C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 2 l)	$+ \frac{1}{2} C_4H_4Na_2O_6$	(1 Aeq. in 4 l)	$= +$	140 „
$3NO_3H$ (1 Aeq. in 2 l)	$+ \frac{1}{2} C_2Na_2O_4$	(33,5 g in 1 l)	$= -$	730 „
Differenz der Neutralisationswärmen: 13720 — 14340			$= -$	620 „
$1NO_3H$ (1 Aeq. in 2 l)	$+ \frac{1}{2} C_2Na_2O_4$	(33,5 g in 1 l)	$= -$	600 „
$1NO_3H$ „	$+ \frac{3}{2} C_2Na_2O_4$	„	$= -$	890 „
$3HCl$ „	$+ \frac{1}{2} C_2Na_2O_4$	„	$= -$	740 „
Differenz der Neutralisationswärmen: 13690 — 14340			$= -$	650 „
$1HCl$ (1 Aeq. in 2 l)	$+ \frac{1}{2} C_2Na_2O_4$	(33,5 g in 1 l)	$= -$	700 „
$1HCl$ „	$+ \frac{3}{2} C_2Na_2O_4$	„	$= -$	1070 „

Die Einwirkung von Chlornatrium oder Natriumsulfat auf Oxalsäure giebt keine merkliche Wirkung. Bei Ueberschuss von neutralem Oxalate tritt ausserdem noch die Abkühlung von — 400 durch Bildung des Dioxalates hinzu.

Die gänzliche Verdrängung entspricht in der That derjenigen Reaction zwischen den wasserfreien Körpern, welche am meisten Wärme entbindet, denn es ist:

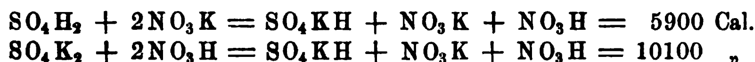
$(2NO_3H, C_2Na_2O_4) = +$ 21000 Calorien bei Bildung von: $2NO_3Na + C_2H_2O_4$

$(2NO_3H, C_2Na_2O_4) = +$ 12400 Calorien bei Bildung von: $NO_3Na + C_2HNaO_4 + NO_3H$

$(NO_3H, C_2HNaO_4) = +$ 8600 Calorien bei Bildung von: $NO_3Na + C_2H_2O_4$

Oxalsäure und Essigsäure theilen sich bei gemeinsamer Anwesenheit in eine vorhandene Basis, obschon die Reaction der wasserfreien Körper eine solche keineswegs voraussetzen lässt. Giebt bei dem gleichzeitigen Einwirken einer zweibasischen und einer einbasischen Säure auf eine Basis die Bildung des sauren Salzes im ungelösten Zustande die grösste Wärmeentwickelung, so wird sich dieses Salz zunächst bilden und bei Abwesenheit von Wasser findet eine genaue Theilung der Basis zwischen den beiden in äquivalenten Mengen angewendeten Säuren statt.

Schwefelsäure und Salpetersäure ergeben z. B. im wasserfreien Zustande nachstehende Wärmeentwickelungen bei beistehenden Reactionen:



$$SO_4H_2 + 2NO_3K = SO_4KH + NO_3K + NO_3H = 5900 \text{ Cal.}$$
$$SO_4K_2 + 2NO_3H = SO_4KH + NO_3K + NO_3H = 10100 \text{ „}$$

In wässerigen Lösungen wird das Disulfat zum Theil wieder zersetzt; die hierdurch frei werdende Schwefelsäure wirkt wieder zersetzend auf das Nitrat und strebt von Neuem Disulfat zu bilden. Es entsteht

daher ein ziemlich complicirtes Gleichgewicht zwischen neutralem Sulfat, Disulfat, freier Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure und Nitrat.

Bei den hier mitgetheilten Versuchszahlen überwiegt die Wärmeabsorption bei Bildung des Disulfates in wässeriger Lösung, dieselbe nimmt jedoch um so mehr ab, je weniger saures Salz infolge wachsender Verdünnung gebildet werden kann:

$^1/_2\,SO_4K_2$ (1 Aeq. in 1 l)	+	NO_3H (1 Aeq. in 1 l)	=	— 1810 Cal.
Differenz der Neutralisationswärmen				1880 „
NO_3K (1 Aeq. in 1 l)	+	$^1/_2\,SO_4H_2$ (1 Aeq. in 1 l)	=	— 70 „
$^1/_2\,SO_4K_2$ (1 Aeq. in 2 l)	+	NO_3H (1 Aeq. in 2 l)	=	— 1780 „
NO_3K „	+	$^1/_2\,SO_4H_2$ „	=	+ 190 „
$^1/_2\,SO_4K_2$ (1 Aeq. in 4 l)	+	NO_3H (1 Aeq. in 4 l)	=	— 1600 „
NO_3K „	+	$^1/_2\,SO_4H_2$ „	=	+ 240 „
$^1/_2\,SO_4K_2$ (1 Aeq. in 10 l)	+	NO_3H (1 Aeq. in 10 l)	=	— 1500 „
NO_3K „	+	$^1/_2\,SO_4H_2$ „	=	+ 150 „

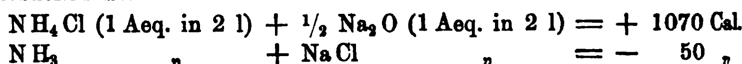
Ganz ähnliche Resultate ergeben sich, wenn man Kalium durch eine andere starke Basis und Salpetersäure durch Salzsäure ersetzt.

Die Alkalisalze der Säuren der Fettreihe stehen in ihrem Verhalten zu Wasser nahe in der Mitte zwischen den Salzen der starken und den der schwachen Säuren. Sie nähern sich um so mehr den Letzteren, je höher ihr Atomgewicht steigt. Die Formiate sind nahezu so stabil wie die Salze starker Säuren; die Valeriate gehen schon leicht in saure Salze über, die stearinsauren und margarinsauren Salze zerfallen mit Wasser schon in der Kälte in Doppelsalze und freie Basis [1]).

Je nach ihrer Stärke verdrängen sich auch die Fettsäuren theilweise aus ihren Salzen.

Auch die Vertheilung einer beliebigen Säure zwischen mehreren Basen [2]) geht in ähnlicher Weise vor sich, wie die Vertheilung einer Basis zwischen mehreren Säuren. Die stärkere Basis verdrängt die schwächere aus den Verbindungen, z. B. wird Ammoniak in gelösten Salzen vollständig durch Natron oder Kali ersetzt; selbst Kalk verdrängt das Ammoniak aus einer Chlorammoniumlösung.

Bekanntlich besitzt das Natron eine um ungefähr 1120 Cal. höhere Neutralisationswärme mit Salzsäure, als Ammoniak. Nach Berthelot's Versuchen ist:



NH_4Cl (1 Aeq. in 2 l)	+	$^1/_2\,Na_2O$ (1 Aeq. in 2 l)	=	+ 1070 Cal.
NH_3 „	+	$NaCl$ „	=	— 50 „

Ein Ueberschuss eines der vier in Frage kommenden Körper ändert nichts am Resultat, so dass für diesen Fall die einfache Ersetzung des Ammoniums durch Natrium für bewiesen erachtet werden kann.

---

[1]) Man sehe: Berthelot, Ann. de chim. et de phys. 5. Serie, Bd. 6, S. 334. Comptes rendus Bd. 80, S. 700.

[2]) Berthelot, Comptes rendus Bd. 80, S. 1564 bis 1568.

Gewöhnlicher Alkohol, Glycerin, Mannit, Gummi zeigen das eigenthümliche Verhalten, dass sie sich in concentrirten Lösungen (Alkohol nur in unverdünntem Zustande) wie Säuren unter Wärmeentwickelung mit den Basen verbinden; diese Verbindungen sind jedoch ausnahmslos so locker, dass meist ein geringer, höchstens ein fünffacher Wasserzusatz genügt, um das gebildete Salz vollständig zu zerstören. Die beim Verdünnen beobachtete Absorption von Wärme ist nämlich fast genau gleich der vorher bei Bildung des Salzes entwickelten Wärmemenge.

Berthelot beobachtete z. B. folgende Wärmeerscheinungen beim Glycerin:



$$(C_3H_8O_3 + 100\,H_2O) + (\tfrac{1}{2}N_2O + 100\,H_2O) = + 372 \text{ Cal.}$$

Beim Verdünnen mit dem fünffachen Vol. H_2O = — 363 „

Phenol und Pikrinsäure verbindet sich mit gelösten festen Alkalien wie eine wahre Säure, ohne dass eine basische oder saure Verbindung gebildet würde; die entstandenen Salze werden durch Wasserzusatz nicht merklich zersetzt. Hingegen wird Ammoniumphenat, wie die meisten Ammoniumsalze durch Verdünnung theilweise zerstört.

Eigenartige Erscheinungen treten bei Bildung der Salze des Aldehyds, der Salicylsäure, Milchsäure, der Weinsäure und bei ihrer Behandlung mit Wasser auf. Aldehyd bindet zunächst beim Mischen mit Wasser eine ziemlich bedeutende Wärmemenge, vielleicht indem es ein dem Chloralhydrat ähnliches Hydrat bildet. Mischt man diese Lösung mit verdünnter Natronlauge, so tritt eine neue Wärmeentwickelung ein, ein Theil derselben wird sofort merklich, ein anderer Theil entsteht erst allmälig, vielleicht in Folge einer allmäligen Sauerstoffaufnahme aus der Atmosphäre. Verdünnt man diese Mischung mit viel Wasser, so wird die gebildete Verbindung unter Wärmeabsorption zum Theil wieder zerstört. Die Salicyl-, Milch- und Weinsäure verhalten sich in verdünnten Lösungen wie gewöhnliche Säuren, indem sie neutrale Salze bilden, die durch weiteren Wasserzusatz nicht erheblich zersetzt werden. In sehr concentrirten Lösungen verhalten sie sich hingegen ähnlich wie die vorhin erwähnten Alkohole. Vielleicht wird im concentrirten Zustande mehr als ein Atom Wasserstoff durch das Metall ersetzt und die so gebildete Verbindung schon durch geringen Wasserzusatz zersetzt[1]).

Durch eine besondere Untersuchung hat Berthelot übrigens auch dargethan, dass die Sätze, welche für die Theilung einer Basis zwischen zwei Säuren und die Bildung löslicher Salze innerhalb einer Lösung gelten, auch für in Wasser unlösliche Salze gelten. Häufig geschieht auch hier die Verdrängung einer schwächeren Säure durch eine stärkere unter Wärmeabsorption, also eigentlich entgegen dem Gesetze von der chemi-

---

[1]) Genaueres sehe man: Berthelot, Comptes rendus Bd. 73, S. 663 bis 681.

schen Maximalarbeit. Die negative Wärmeentbindung hat aber ihre Ursache dann darin, dass erst ein festes Salz vorhanden war, und schliesslich eine gelöste Verbindung entstanden ist, die Differenz der Neutralisationswärmen, also durch die Wärmeabsorption bei der Lösung übertroffen wird.

Die Metallsalze zeigen in gelöstem Zustande deutliche Symptome der partiellen Zersetzung. Es ist dies daran kenntlich, dass die bei Bildung eines Metallsalzes oder Mischung mehrerer Salze entstehende Wärmemenge mit zunehmender Verdünnung der Lösungen erheblich abnimmt. Bei Mischung mehrerer Salzlösungen tritt meist ein Dissociationsgleichgewicht ein, bei welchem sich in überwiegender Menge das beständigste Salz bildet, d. h. dasjenige, in dem die stärkste Säure mit der stärksten Basis verbunden ist.

Mengt man z. B. Kupfer- oder Zinksulfat, Kupferchlorür oder Kupfernitrat mit Natriumacetat, so bildet sich vorzugsweise Natriumsulfat u. s. f., und Kupfer- oder Zinkacetat. Einzelne Metallsalze können durch starkes Erhitzen und durch starkes Verdünnen ihrer Lösungen in Metalloxyd und Säure dissociirt werden; besonders ist dies merklich bei den Metallsalzen der schwachen Säuren. Die Sulfate und Nitrate der Metalle zeigen hingegen grössere Beständigkeit.

Als Gesammtresultat seiner sämmtlichen auf die Constitution der Lösungen bezüglichen Untersuchungen stellt Berthelot [1]) schliesslich den Satz auf: Vorzugsweise bildet sich diejenige Verbindung, bei deren Entstehung die grösste Wärmemenge entwickelt wird. Ist diese Verbindung in Gegenwart von Wasser beständig, so ist die Bildung eine vollständige (Einwirkung von Salzsäure, Salpetersäure etc. auf die Carbonate, Acetate etc.). Erleidet diese Verbindung jedoch durch die Einwirkung des Wassers eine partielle Zersetzung, so wird die Bildung der Verbindung mit der geringsten potentiellen Energie durch die theilweise Zersetzung derselben begrenzt und daher nicht zu Ende geführt (dies zeigt z. B. die nur theilweise Zersetzung der neutralen Sulfate durch Salzsäure und Salpetersäure, da das gebildete Disulfat durch Wasser dissociirt wird).

Diese Untersuchungen zeigen einerseits, dass die thermochemischen Methoden geeignet sind, in Fällen, in welchen die Analyse nicht anwendbar ist, wie dies bei der Frage nach der Constitution der Lösung stattfindet, Aufschluss zu geben, und andererseits werden wir dadurch aufmerksam gemacht, dass die Lösungswärme [2]) der Substanzen meist nicht nur als ein Aequivalent einer Disgregation der betreffenden Körper durch eine indifferente Masse dazwischen tretender Molecüle anzusehen ist, sondern dass dieselbe vielmehr häufig als eine algebraische Summe verschiedener zum Theil entgegengesetzter Wärmeerscheinungen betrachtet

[1]) Sur la statique des dissolutions salines, Comptes rendus Bd. 74, S. 94 bis 98.
[2]) Man vergleiche auch diesen Band S. 365, Zeile 4 v. o.

werden muss, welche in verschiedenartigen extramolecularen (räumliche Trennung der Molecüle der gelösten Substanz) und intramolecularen Vorgängen (Zerfall der Molecüle der gelösten Substanz, Bildung neuer Molecülgruppen unter Hinzutritt von Wassermolecülen) ihren Ursprung haben [1]).

9. Die Dissociationserscheinungen in den Flammen.

Wenn irgend eine Substanz in einer Atmosphäre einer anderen, mit der sie sich unter Wärmeentwickelung verbindet, verbrennt, so ist man im Stande, ein Temperaturmaximum zu berechnen, welches die Temperatur des Gemisches höchstens erreichen könnte, das aber in Wirklichkeit nie erreicht werden wird, da durch Leitung und Strahlung und ausserdem auch durch die negative Verwandlung von kinetischer Energie in potentielle Energie bei der Dissociation der gebildeten Verbindung stets eine grosse Menge Wärme wiederum consumirt wird.

Sieht man aber von allen diesen Umständen ab, durch welche in Wirklichkeit, zumal bei Flammen, sehr erhebliche Wärmeverluste herbeigeführt werden, so könnte man ein solches theoretisches Maximum der Flammentemperatur auf folgende Weise berechnen:

Verbinden sich äquivalente Gewichtsmengen a und b zweier Substanzen (z. B. 2 H, mit 16 Gewichtstheilen O) zu einem Aequivalente oder $a + b$ Gewichtstheilen einer Verbindung (z. B. H_2O) bei t^0, so werden hierbei, wenn weder äussere Arbeit geleistet, noch sonstige Aenderungen, z. B. des Aggregatzustandes eintreten, n Wärmeeinheiten entbunden, welche die Wärmetönung des Processes repräsentiren.

In dem angenommenen Beispiele ist bei Bildung von Wassergas von 18^0 die Wärmetönung $n = 57\,668$ [2]). Hierdurch könnten, wenn diese Wärme nur auf Temperaturerhöhung der entstandenen Verbindung verwendet würde, die entstandenen $a + b$ Gewichtstheile der Verbindung auf eine Temperatur

$$t = \frac{n}{c_p \, . \, (a + b)} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 12)$$

erhitzt werden, wenn c_p die specifische Wärme der Verbindung wäre.

In dem von uns gewählten Beispiele ist:

$$n = 57\,668,\; a + b = 18,\; c_p = 0{,}4805,$$

---

1) Einen wichtigen Schritt vorwärts zur Zerlegung der Summe: „Auflösungswärme“ in ihren einzelnen Summanden haben P. A. Favre und C. A. Valson in ihren Untersuchungen über die krystallinische Dissociation gethan. Ein eingehendes Referat über diese umfänglichen Arbeiten würde uns zu weit führen. Man sehe die Abhandlungen in: Comptes rendus Bd. 73, S. 1144 bis 1152, S. 1376 bis 1379; Bd. 75, S. 330, 385, 1066; Bd. 77, S. 577 u. 803.

2) Man hat von der von Thomsen gefundenen Zahl 68 360, welche für die Bildung von flüssigem Wasser von 18^0 gilt, die mit der Anzahl der gebildeten Gewichtseinheiten 18 multiplicirte Dampfwärme, also $18 \times 594 = 10\,692$ Cal. zu subtrahiren.

mithin ergiebt sich eine theoretische Flammentemperatur von:

$$t = 6667^0 \text{ C.}$$

für die Flamme des Knallgasgebläses.

Deville ist nun der Ansicht, dass, abgesehen von allen Wärmeverlusten durch Leitung und Strahlung, die Temperatur einer Flamme nie ein ähnliches Maximum erreichen könne, weil die Dissociationstemperaturen der zu bildenden Verbindungen viel tiefer liegen, als diese Temperaturen. Das theoretische Temperaturmaximum wäre hiernach die Zersetzungstemperatur der bei der Verbrennung gebildeten Verbindung. Die Folge davon wäre, dass sich in den Flammen keine vollständige, sondern nur eine theilweise Verbrennung vollzöge.

Auch für diesen Fall würde sich leicht eine Formel aufstellen lassen, welche zur Berechnung der Temperatur dienen könnte, welche bei einer Verbrennung des Gasgemisches in einer vollkommen adiathermanen Hülle hervorgebracht würde, sofern gleichzeitig der Bruchtheil des Gasgemisches bekannt wäre, welcher unverbrannt geblieben ist.

Nimmt man an, dass von den $a + b$ Gewichtstheilen des Gasgemisches der $k$te Theil unverbrannt bleibt, so werden sich bei dem Verbrennungsprocess $(a + b) \cdot \left(1 - \frac{1}{k}\right)$ Gewichtstheile verbinden und eine Wärmemenge von $n \cdot \left(1 - \frac{1}{k}\right)$ Cal. hervorbringen, wenn n die Wärmetönung des Processes ist. Diese Wärmemenge dient dazu, um $a \cdot \frac{1}{k}$ Gewichtstheile der einen, $b \cdot \frac{1}{k}$ Gewichtstheile der zweiten, und $(a + b) \cdot \left(1 - \frac{1}{k}\right)$ Gewichtstheile der Verbindung (alle gasförmig gedacht) von 0 auf t^0 zu bringen. Es besteht daher die Gleichung:

$$(a \cdot c_p' + b \cdot c_p'') \cdot \frac{1}{k} \cdot t + (a + b) \cdot \left(1 - \frac{1}{k}\right) c_p \cdot t = n \cdot \left(1 - \frac{1}{k}\right)$$

oder:

$$t = \frac{n \cdot (k - 1)}{(a \cdot c_p' + b \cdot c_p'') + (a + b) \cdot c_p \cdot (k - 1)} \quad \ldots \quad 13)$$

wenn c_p' die specifische Wärme des einen, c_p'' die des anderen der beiden sich verbindenden Stoffe und c_p die der Verbindung ist.

Eine vollkommene Verbindung zweier Stoffe, deren theoretische nach Formel 12) berechnete Flammentemperatur höher liegt als deren Zersetzungstemperatur, ist demnach nur dann möglich, wenn während des Vereinigungsvorganges in ausreichender Weise fortwährend Wärme entzogen wird.

Deville hat sich nun bemüht, experimentell nachzuweisen, dass die Zersetzungstemperatur im Allgemeinen eine niedrigere sei, als die nach 12) berechnete.

Er erinnert zu diesem Zwecke an den bekannten Grove'schen Versuch, dass durch Einbringung glühenden oder geschmolzenen Platins in Wasser eine kleine Quantität Knallgas gebildet wird. Da ein Theil Wasser zerlegt worden ist, so meint Deville, müsse die Zersetzungstemperatur niedriger sein, als die Temperatur des eingebrachten Platins.

Die Temperatur des eingebrachten Platins suchte er zu bestimmen und fand dieselbe nach einer allerdings sehr unzuverlässigen Methode gleich 2500°. Deville[1]) erhitzte nämlich das Platin in einem Kalkofen mit der Knallgasflamme und warf das geschmolzene Platin in Wasser, beobachtete die Temperaturerhöhung desselben und berechnete hieraus nach der Mischungsmethode die Temperatur des Platins. Die bedeutende Wärmebindung, welche hierbei durch die Zersetzung einer kleinen Wassermenge hervorgebracht wird, wurde gar nicht berücksichtigt.

Selbst angenommen, dass der durch die Unvollkommenheit der Methode herbeigeführte Fehler nicht unbedeutend sei, ist jedenfalls constatirt, dass die Temperatur der Flamme und zumal die des Platins wesentlich niedriger gewesen ist, als die nach Formel 12) zu ungefähr 6700° C. berechnete. Eine andere Frage dürfte es sein, ob damit schon erwiesen ist, dass die Zersetzungstemperatur des Wassers ebenso tief liegt. Ich glaube, dass dieser Nachweis nicht genügend ist, weil wir gesehen haben, dass schon bei Temperaturen, welche wesentlich unter der Zersetzungstemperatur liegen, theilweise Zersetzungen eintreten können und dass diese zumal dann ziemlich weit gehen können, wenn den Zersetzungsproducten, wie dies hier wegen der Abkühlung durch das umgebende Wasser und wegen des Entweichens der gebildeten Gase der Fall ist, die Möglichkeit genommen wird, sich wieder zu vereinigen.

Da jedoch die Temperaturen, bei welchen merkliche Quantitäten einer Substanz durch Wärme zerlegt werden, meist nicht sehr weit von der eigentlichen Zersetzungstemperatur entfernt zu sein pflegen, so kann man es nach den Deville'schen Versuchen immerhin für sehr wahrscheinlich halten, dass die Zersetzungstemperatur des Wassers wesentlich niedriger liegt als die nach 12) berechnete Flammentemperatur des Knallgases.

Ferner hat Deville noch Beobachtungen an einer Flamme von Kohlenoxyd und Sauerstoff angestellt. Er liess aus einer 5 qmm weiten Oeffnung Kohlenoxyd und Sauerstoff bei mässigem Drucke in solchen Mengenverhältnissen ausströmen, dass die ausfliessenden Gasmengen gerade zur Bildung von Kohlensäure ausreichten, und zündete den Gasstrom an. Die Flamme bildete einen doppelten Kegel, einen inneren und

---

[1]) Leçons sur la dissociation. Bulletin de la société chimique de Paris, 1864 u. 1865, S. 281.

einen äusseren. Es wurde Temperatur und chemische Zusammensetzung der Gase an den verschiedenen Stellen der Flamme untersucht.

In der Nähe des Ausflussrohres befand sich ein nicht leuchtender Kegel; in diesem waren noch keine merklichen Mengen beider Gas mit einander verbunden, die Temperatur war aber an dieser Stelle am höchsten. Von der Spitze bis zur Oeffnung nimmt der Gehalt der Flamme an Kohlenoxyd ab und ist an der Spitze Null, und in derselben Wei nimmt auch die Temperatur von der Oeffnung bis zur Spitze ab, wi man aus dem Glühzustande eines eingetauchten Platindrahtes leicht er kennen konnte.

Deville meint nun, dass am Rande des dunklen Kegels die Ver bindung zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff zu Kohlensäure stattfinde dass dieselbe aber nur eine unvollständige sei, weil die thatsächlic Flammentemperatur sich an dieser Stelle der Zersetzungstemperatur s erheblich genähert habe.

Deville zeigte späterhin auch direct, dass beim Erhitzen von Koh lensäure in Porcellanröhren bis und über 1000° um so grössere Meng Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfallen, je höher die Temp ratur ist.

Auch die Flamme, welche durch Verbrennung von Wasserstoff Chlor zu Chlorwasserstoffgas entsteht, und mehrere ähnliche Fälle ha stets gezeigt, dass die Zersetzungstemperatur merklich unter der T peratur liegt, welche das Gemisch bei seiner vollständigen Verbind annehmen müsste, wenn eine Wärmeabgabe nach aussen vollständig a geschlossen wäre.

Undenkbar wäre es zunächst aber nicht, dass es auch Verbindung gäbe, deren Zersetzungstemperatur höher läge, als dieses theoreti Temperaturmaximum.

Es ergab sich, dass die heisseste Stelle der Kohlenoxydknallg flamme die Spitze des inneren Kegels ist; ein dünner Platindraht w hier mit Funkensprühen geschmolzen. Aus den chemischen Analy der Gasgemenge, welche verschiedenen Theilen der Flamme entnomm wurden, ergab sich, dass von der Mantelfläche des inneren Kegels bis Spitze der sichtbaren Flamme der Kohlensäuregehalt beständig zunim

Im inneren Kegel findet noch keine chemische Verbindung st weil die Geschwindigkeit des ausströmenden Gasstromes dort noch grö ist, als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung. Am Ra des inneren Kegels geht nur eine theilweise Verbrennung des Kohle oxydgases zu Kohlensäure vor sich, weil die Temperatur des verbre lichen Gases so hoch steigt, dass eine mit weiterer Wärmeentwickelun stattfindende Verbindung durch die Dissociation einer gleich gros Menge Kohlensäure compensirt wird.

Nach den schon vorhin erwähnten Versuchen tritt eine schon merk liche Dissociation der Kohlensäure in Kohlenoxydgas und Sauerstoff be 1000° C. ein.

Dass eine Flamme mit erheblicher Ausdehnung entsteht, wenn Kohlenoxyd oder Wasserstoff in atmosphärischer Luft verbrennt, ist von vornherein einleuchtend, da die im Innern des ausfliessenden Gasstromes befindlichen Molecüle des verbrennlichen Gases erst in einiger Entfernung von der Ausströmungsöffnung mit dem zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff in Berührung kommen. Wenn aber ein aus äquivalenten Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff bestehendes Gasgemisch, oder ein zur Bildung von reiner Kohlensäure gerade ausreichendes Gemisch aus einer Oeffnung ausfliesst, so könnte man fragen, warum nicht schon an der Oeffnung sich die ganze Gasmasse verbindet und warum nicht nur eine sehr kurze Flamme gebildet wird.

Diese Frage ist von Bunsen entschieden worden, welcher zeigte, dass die Geschwindigkeit, mit der eine eingeleitete Verbrennung in einem solchen Gase sich fortpflanzt, eine ganz bestimmte und leicht messbare Grösse ist.

Bunsen[1]) liess zu dem Zwecke die explosiven Gasgemenge aus einer in dünner Platte befindlichen feinen Oeffnung von bekanntem Querschnitte ausströmen und zündete den Gasstrom an. Hierauf verkleinerte er die Ausströmungsgeschwindigkeit durch Verminderung des Druckes im Reservoir so lange, bis die Flamme durch die Oeffnung zurückschlug und das hinter derselben befindliche Gas entzündete. Das Zurückschlagen der Flamme muss eintreten, sowie die Geschwindigkeit, mit der das Gasgemisch die Ausflussöffnung durchströmt, um eine unendlich kleine Grösse geringer geworden ist, als die Geschwindigkeit, mit der sich die Entzündung von den äusseren brennenden Gasschichten nach den inneren noch nicht brennenden hin fortpflanzt. Die Geschwindigkeit, mit der das Gas aus der Oeffnung ausströmte, als gerade der Rückschlag erfolgte, wird also sehr nahe gleich der Geschwindigkeit sein, mit der sich die Entzündung fortpflanzt. Wahrscheinlich wird die gesuchte Grösse etwas grösser sein, da der äussere Theil des Gasstrahles durch die Berührung mit der Wand immer etwas abgekühlt wird und Abkühlung des Gases die Entzündungsgeschwindigkeit verringert, resp. den Eintritt der Entzündung ganz verhindert.

Nennt man die Geschwindigkeit, mit der sich die Entzündung fortpflanzt, ω, d den Durchmesser der Ausflussöffnung, V das Gasvolumen, welches bei der Ausflussgeschwindigkeit in t Secunden ausfliesst, α den Contractionscoefficienten des Strahles, so ist:

$$\omega = \frac{4 \cdot V}{\alpha \cdot \pi \cdot d^2 \cdot t} \qquad \qquad 14)$$

Bunsen fand hieraus die Entzündungsgeschwindigkeit ω für Knallgas aus äquivalenten Mengen von:

Sauerstoff und Wasserstoff = 34 m,
Kohlenoxyd und Sauerstoff = 1 m.

---

[1]) Bunsen, Ueber die Temperatur der Flammen des Kohlenoxydes und Wasserstoffs. Pogg. Ann. Bd. 131, S. 165.

Es sind dies überraschend kleine Zahlen, da man eigentlich geneigt wäre, zu vermuthen, dass sich die Entzündung ungefähr mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in den Gasen verbreiten müsste.

Einen entscheidenden Beweis dafür, dass die Flammentemperatur wirklich wesentlich niedriger liegt, als die auf theoretischem Wege ermittelte Ziffer, so dass man nicht bloss die Abkühlung durch Leitung, Strahlung und Fortführung der Wärme als zureichende Erklärungsgründe für diese Differenzen ansehen kann, hat Bunsen [1]) beigebracht.

Der Bestimmung der mittleren Flammentemperatur liegen folgende Formeln zu Grunde. Nimmt man an, es seien h Gewichtstheile Wasserstoff, o Gewichtstheile Sauerstoff, n Gewichtstheile eines indifferenten Gases vorhanden, die specifische Wärme bei constantem Volumen des Wasserdampfes sei σ_w, die des Wasserstoffs σ_h, des Sauerstoffs σ_o, des indifferenten Gases σ_n, so ist, wenn der $x$te Theil des vorhandenen Wasserstoffs in einem allseitig geschlossenen Raume bei der Explosion sich mit dem 8fachen Gewichte Sauerstoff verbindet, die resultirende Temperaturerhöhung $T_1 - T$, sofern weder Wärme zu- noch abgeführt wird, al[s] dann:

$$T_1 - T = \frac{Q \, . \, x \, . \, h}{9x \, . \, h \, . \, \sigma_w + (o - 8h . x) \, . \, \sigma_o + (1 - x) \, . \, h \, . \sigma_h + n \, . \sigma_n}$$

wenn Q die Wärmetönung bei Bildung von Wasserdampf aus den E[le]menten bei der Temperatur t_1 bezeichnet. Setzt man in dieser Form[el]

$$h(9\sigma_w - 8\sigma_o - \sigma_h) = C$$

und:

$$h \, . \, \sigma_h + o \, . \, \sigma_o + n \, . \, \sigma_n = D,$$

so ist:

$$T_1 - T = \frac{Q \, . \, x \, . \, h}{Cx + D}$$

und demnach:

$$x = \frac{D \; (T_1 - T)}{h \, . \, Q - C \, . \, (T_1 - T)} \quad \ldots\ldots\ldots$$

Statt mit Hülfe dieser Formel ist $T_1 - T$ durch eine analoge Gl[ei]chung zu bestimmen, wenn es sich um Kohlenoxyd anstatt um Wa[sser]stoff oder um irgend ein anderes explosives Gasgemisch handelt, wel[ches] ausser den beiden verbrennlichen nur noch ein indifferentes Gas ent[hält].

Mit Hülfe des Ausdehnungsgesetzes vollkommener Gase, wel[ches] man bei der Temperatur T_1 auch für das Verbrennungsproduct (H_2O und CO_2) als gültig ansehen kann, und mit Hülfe des bekannten Sat[zes]

[1]) Bunsen, Ueber die Temperatur der Flammen des Kohlenoxydes und des Wasserstoffs. Pogg. Ann. Bd. 131, S. 161 bis 189.

dass der Druck eines Gasgemisches gleich der Summe der Partialdrücke der Bestandtheile ist, kann man noch eine Beziehung zwischen x und T_1 aufstellen.

Mit s_h, s_o, s_n, s_w wollen wir die specifischen Gewichte des Wasserstoffs, des Sauerstoffs, des indifferenten Gases und des Wassergases bezeichnen.

Die Gewichtsmenge s_h Wasserstoff übt bei T_0 (= 274 + 0°), wenn es das Volumen 1 erfüllt, den Druck von 1 Atmosphäre aus; demnach übt die Gewichtsmenge h, wenn dieselbe das Volumen V erfüllt, bei T_1 Grad einen Druck aus, welcher gleich:

$$\frac{h \, . \, T_1}{V \, . \, s_h \, . \, T_0}$$

ist.

Analog sind die Drücke, welche o Gewichtstheile Sauerstoff und die n Gewichtstheile des indifferenten Gases ausüben:

$$\frac{o \, . \, T_1}{s_o \, . \, T_0 \, . \, V} \text{ und } \frac{n \, . \, T_1}{s_n \, . \, T_0 \, . \, V}.$$

Aus diesen drei Drücken besteht vor der Explosion bei der Temperatur T der Druck P, es gilt demnach die Gleichung:

$$P = \frac{T}{T_0 \, . \, V} \cdot \left(\frac{h}{s_h} + \frac{o}{s_n} + \frac{w}{s_w}\right).$$

Wenn bei der Explosion nur der $x$te Theil des Wasserstoffs sich mit Sauerstoff zu Wasser verbunden hat, so sind alsdann:

$9x \, . \, h$	Gewichtstheile	Wasser,
$(1 - x) \, . \, h$	„	Wasserstoff,
$o - 8 \, . \, x \, . \, h$	„	Sauerstoff,
n	„	des indifferenten Gases,

vorhanden. Der unmittelbar nach der Explosion bei einer Temperatur T_1 stattfindende Druck P_1 setzt sich demnach aus den Partialdrücken dieser vier Gasmengen zusammen und es muss aus denselben Gründen wie vorher die Gleichung bestehen:

$$P_1 = \frac{T_1}{T_0 \, . \, V} \cdot \left(\frac{9xh}{s_w} + \frac{(1 - x) \, . \, h}{s_h} + \frac{o - 8xh}{s_o} + \frac{n}{s_n}\right).$$

Da bei den Bunsen'schen Versuchen das Gasvolumen vor und nach der Explosion unverändert bleibt, so besitzt V in beiden Gleichungen denselben Werth und kann durch Division aus denselben eliminirt werden. Auf diese Weise entsteht eine neue Beziehung zwischen T_1 und x; dieselbe lautet:

$$\frac{P \, . \, T_1}{P_1 \, . \, T} = \frac{B}{Ax + B} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 17)$$

worin abkürzungsweise:

$$B = \frac{h}{\sigma_h} + \frac{o}{\sigma_o} + \frac{n}{\sigma_n}$$

und:
$$A = h \cdot \left(\frac{9}{\sigma_w} - \frac{8}{\sigma_o} - \frac{1}{\sigma_h}\right)$$
gesetzt worden ist.

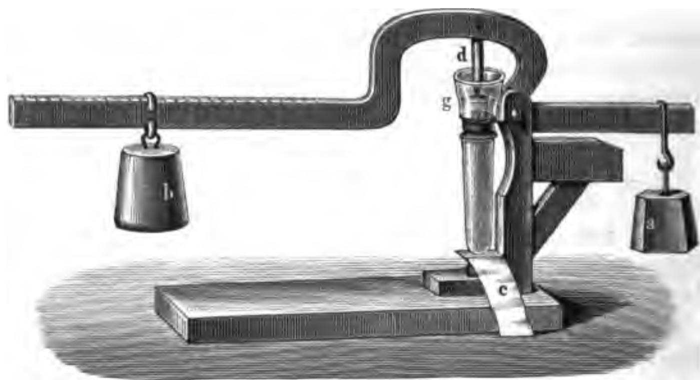
Eliminirt man aus diesen beiden Gleichungen x, so erhält man für T_1 eine quadratische Gleichung, von der jedoch nur eine Wurzel brauchbar ist, während die andere auf ein unmögliches Resultat führt. Somit ist hier ein Weg gefunden, um die Flammentemperatur T_1 aus Versuchen zu ermitteln.

Bunsen verfuhr nun auf folgende Weise: In ein Eudiometer (man sehe Fig. 21), welches oben durch eine ausgeschliffene Platte p geschlossen werden konnte, brachte er das explosible Gasgemisch.

Die Deckplatte p bestand aus einer dicken Scheibe von Spiegelglas und war auf eine zweite eiserne Platte gekittet, von der, um einen Inductionsfunken durch den Apparat schlagen lassen zu können, ein eiserner Stift bis unter die untere Fläche der durchbohrten Glasplatte herausragte.

Von unten ist durch das Glas des Eudiometers ein Platindraht geschmolzen, welcher mit seinem äusseren Ende auf einen Stanniolstreifen *c* aufgesetzt wird. Nachdem das explosible Gasgemisch unter Quecksilber in das Eudiometer gefüllt worden war, wurde die etwas gefettete Glasplatte auf das Eudiometer aufgesetzt und der obere Theil des letzteren mit einem auf einer Kautschukwulst aufsitzenden Glasrande *g* versehen. Das auf diese Weise über dem Deckel entstehende Näpfchen wurde mit Wasser gefüllt. Zur Druckmessung selbst diente die Hebelvorrichtung, welche aus der Zeichnung leicht verständlich ist. Das Gegengewicht *a* diente zur Balancirung des Hebelarmes, auf dessen Eintheilung das Lauf-

Fig. 21.



gewicht *b* verschiebbar ist, um den auf dem Verschluss des Explosionsgefässes lastenden Druck beliebig variiren zu können. Die Eisenplatte, welche auf den Glasdeckel des Eudiometers aufgekittet ist, besitzt in der

Mitte eine kleine Vertiefung, um die conische Spitze des Fortsatzes *d* stets genau concentrisch an derselben Stelle aufsetzen zu können. Soll das im Gefässe befindliche Gas entzündet werden, so verbindet man *d* und den Stanniolstreifen *c* mit den Polen eines kräftigen Inductionsapparates und lässt einen Funken durch das Gemisch hindurchschlagen.

Wenn der durch die Entzündung des Gases hervorgebrachte Druck geringer ist, als der auf die Verschlussplatte ausgeübte Druck, so verläuft die Explosion ohne Geräusch und ohne das Absperrwasser im Glasaufsatze *g* in Bewegung zu setzen. Ist dagegen der durch die Entzündung erzeugte Druck der grössere, so wird der Deckel gehoben und das Absperrwasser mit heftigem Geräusche in die Höhe geschleudert.

Nach wenigen Versuchen konnte man leicht die Druckgrenzen, bei denen die eine oder die andere von beiden Möglichkeiten eintrat, einander so nahe rücken, dass man das Mittel aus beiden sich am nächsten liegenden Drücken ohne erheblichen Fehler als den Druck ansehen konnte, den das Gasgemisch bei der Explosion ausübte[1]).

Selbstverständlich wurde auch der Druck, unter dem sich das Gas vor der Explosion befand, und die Kraft, welche zum Abreissen des adhärirenden Deckels von dem Eudiometerrande nöthig war, mit berücksichtigt.

Da die Entzündung längs der ganzen Axe des Eudiometers erfolgte, welches einen Durchmesser von 1,7 cm hatte, so musste, wenn man die obengenannten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Entzündung zu Grunde legte, die Einleitung der Verbindung in dem ganzen Raume in einer so kurzen Zeit erfolgt sein, dass man ohne wesentlichen Fehler annehmen kann, es sei von der während der Dauer der Explosion entwickelten Wärmemenge bis zur Messung des Druckes keine sehr erhebliche Menge durch Leitung und Strahlung verloren gegangen. Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Resultate der Versuche.

Zur Berechnung sind die specifischen Wärmen bei constantem Volumen benutzt, da ja bei jedem Versuche das Volumen ungeändert bleibt.

Als Verbrennungswärme des Kohlenoxydgases ist 2403 (C = 6, O = 8) und als die des Wasserstoffs 29 629 (H = 1, O = 8) benutzt.

Die geringen Ungenauigkeiten, die in diesen von Bunsen benutzten Zahlen begründet sind, beeinflussen, wie man sich leicht überzeugen kann[2]), das Endresultat so wenig, dass wir unmittelbar die Ziffern der Originalarbeit mittheilen.

---

[1]) Man sehe die belegenden Versuche in der Bunsen'schen Originalabhandlung. Pogg. Ann. Bd. 131, S. 168.

[2]) Vicaire, Mémoire sur la température des flammes et la dissociation. Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 19, S. 145, findet Unterschiede für $T_1 - T$, welche kaum 100^0 übersteigen.

Gewichtsmengen des Gemisches			Volumenverhältnisse des Gemisches			Anfangstemperatur T	Anfangsdruck P in Atmosph.	Maximaldruck P_1 in Atmosph.	Temperaturerhöh. $T_1 - T$	x	Mittel
1,0000 CO	0,5715 O	0,0000 N	2/3 CO	1/3 O	—	274 + 4,5	0,9934	10,1197	2893	0,319	
1,0000 CO	0,5715 O	0,0000 N	2/3 CO	1/3 O	—	274 + 10,0	0,9804	10,5600	3172	0,351	
1,0000 H	8,0000 O	0,0000 N	2/3 H	1/3 O	—	274 + 5,0	0,9736	9,7300	2854	0,338	0,332
1,0000 H	8,0000 O	0,0000 N	2/3 H	1/3 O	—	274 + 10,0	0,9736	9,5140	2833	0,336	
1,0000 CO	0,5715 O	0,1850 O	2/3 CO	1/3 O	0,1080 O	274 + 10,7	0,9590	8,6940	2558	0,314	
1,0000 CO	0,5715 O	1,0285 CO	2/3 CO	1/3 O	0,6857 CO	274 + 8,0	0,9851	8,7602	2471	0,460	
1,0000 CO	0,5715 O	1,4664 O	2/3 CO	1/3 O	0,8554 O	274 + 8,5	0,9658	8,1662	2325	0,478	
1,0000 CO	0,5715 O	1,8620 O	2/3 CO	1/3 O	1,0861 O	274 + 8,8	0,9699	7,6057	2117	0,490	
1,0000 CO	0,5715 O	1,8920 O	2/3 CO	1/3 O	1,2563 N	274 + 10,0	0,9802	7,5720	2084	0,515	
1,0000 H	8,0000	26,5000 N	2/3 H	1/3 O	1,2599 N	274 + 10,0	0,9684	7,2512	2024	0,547	0,502
1,0000 CO	0,5715 O	1,8920 N	2/3 CO	1/3 O	1,2563 N	274 + 4,5	0,9934	7,2760	1909	0,470	
1,0000 CO	0,5715 O	2,9390 O	2/3 CO	1/3 O	1,7145 O	274 + 8,6	0,9768	6,5130	1726	0,520	
1,0000 CO	0,5715 O	3,6960 O	2/3 CO	1/3 O	2,1559 O	274 + 10,0	0,9768	5,6867	1460	0,512	
1,0000 CO	0,5715 O	4,7444 CO	2/3 CO	1/3 O	3,1629 CO	274 + 7,7	0,9791	4,7008	1146	0,527	

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Temperatur bei Verbrennung von in richtigem Verhältnisse gemischten Wasserstoff-Sauerstoff-Knallgase ungefähr gleich 2840° C. ist, wenn der erreichte Druck nahezu 10 Atmosphären beträgt. Die Verbindung hat sich dabei auf ungefähr $^1/_3$ des disponiblen Knallgases erstreckt, während $^2/_3$ dissociirt bleiben.

Da Deville bei Atmosphärendruck die Temperatur der Knallgasflamme auf 2500° C. schätzt, so kann man in diesen Zahlen eine Bestätigung der Deville'schen Versuche und auch der Vermuthung erkennen, dass die wirkliche Flammentemperatur beim Knallgas wesentlich tiefer liegt, als die nach Gl. 12) theoretisch bestimmte.

Das im richtigen Verhältnisse gemischte Knallgas, welches aus Kohlenoxyd und Sauerstoff besteht, erreicht bei einem Drucke von durchschnittlich 10,4 Atmosphären in einem geschlossenen Gefässe eine Temperatur von 3030° C.

Merkwürdigerweise ist auch in diesem Falle der Theil des verbindungsfähigen Gemisches, welcher sich wirklich zu Kohlensäure verbindet, fast genau der dritte Theil, während $^2/_3$ unverbunden bleiben.

Bei beiden explosiblen Gemischen nimmt, wenn ein Volumen desselben successive mit 0,7 bis 3,2 Volumina nicht mitverbrennenden Gases verdünnt wird, die Flammentemperatur bis beinahe 1000° merklich ab. Alsdann ist die Menge des zur Verbrennung gelangenden Gasgemisches fast genau die Hälfte desjenigen, welches überhaupt eine Verbindung einzugehen fähig war.

Bunsen fasst das Resultat dieser Versuche in folgenden Worten zusammen[1]):

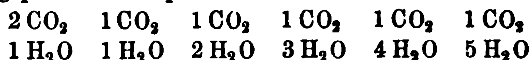
„Wird Kohlenoxydgas entzündet und seine Temperatur dadurch von 0° auf 3033° C. gesteigert, so enthält es $^2/_3$ des vorhandenen Kohlenoxydgases in unverbranntem und unverbrennlichem Zustande, die Temperatur 3033° C. erniedrigt sich jetzt durch Strahlung und Leitung auf 2558° C., ohne dass von diesen $^2/_3$ Kohlenoxydgas etwas verbrennen kann; sinkt die Temperatur noch etwas weiter herab, so beginnt von Neuem eine Verbrennung, welche den weiteren durch Strahlung und Leitung bedingten Wärmeverlust ersetzt und die Temperatur von 2558° C. wieder herstellt, ohne eine Erhitzung über diese Temperatur bewirken zu können; daher folgt auf die von 3033° C. stetig abnehmende Temperatur abermals eine so lange constant bleibende von 2558° C., bis gerade die Hälfte des Kohlenoxydgases verbrannt ist; es tritt jetzt eine dritte Phase ein, bei der bis zur Abkühlung des entflammten Gemisches bis auf mindestens 1146° wiederum gar keine Verbrennung erfolgt. Da das Gasgemisch nach dem Erkalten ganz aus Kohlensäure besteht, so müssen sich diese Phasen constanter und abnehmender Temperaturen auch noch unterhalb 1146° C. wiederholen, bis der letzte Antheil des Gases verbrannt ist.“ Hieraus

---

[1]) Bunsen, Pogg. Ann. Bd. 131, S. 175.

würde folgen, dass die Dissociation der Kohlensäure und analog des Wasserdampfes bei wachsendem Drucke und wachsender Temperatur nicht in stetiger Weise, sondern sprungweise erfolgte.

Bunsen setzt dies mit einem anderen Gesetze in Verbindung und meint, dass sich dasselbe mit den Resultaten obiger Untersuchung wechselsweise bestätige. Er fand nämlich[1]), dass, wenn man ein Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff entzündet, so wird durch den Sauerstoff sowohl Wasserstoff als Kohlenoxyd verbrannt. Der Versuch zeigt aber das eigenthümliche Resultat, dass die Mengen, welche sich der Sauerstoff von den beiden überschüssig vorhandenen Gasen zur Verbrennung auswählt, in einem einfachen atomistischen Verhältnisse zu einander stehen, und dass diese mit dem Sauerstoffe sich verbindenden Gasmengen bei allmählicher Vermehrung eines der Gemengtheile nicht stetig wachsen oder abnehmen, sondern in Intervallen plötzlich von einem einfachen Atomverhältnisse auf ein anderes einfaches überspringen. Der Sauerstoff theilt sich dabei in das überschüssig dargebotene Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas in Verhältnissen, die folgenden Atomzahlen der gebildeten Verbrennungsproducte entsprechen:



$2\,CO_2$	$1\,CO_2$	$1\,CO_2$	$1\,CO_2$	$1\,CO_2$	$1\,CO_2$
$1\,H_2O$	$1\,H_2O$	$2\,H_2O$	$3\,H_2O$	$4\,H_2O$	$5\,H_2O$

Wäre die von Bunsen aus seinen Versuchen geschlossene Thatsache richtig, so müsste auch die Dissociation sich in ähnlicher Weise sprungweise mit der Temperatur ändern, das aber stimmt weder mit unseren sonstigen Erfahrungen noch mit den bisher von uns entwickelten theoretischen Anschauungen überein.

Allerdings sind die Versuche nicht zahlreich genug und erstrecken sich nicht auf ausreichend verschiedene Anfangsdrücke und Anfangstemperaturen, um schon definitiv genöthigt zu sein, Unstetigkeiten oder sehr plötzliche Richtungsänderungen in der Dissociationscurve annehmen zu müssen. Auch sind die unvermeidlichen Fehler der Versuche nicht so gering, dass man die von Bunsen erhaltenen sehr einfachen Mittelwerthe für $x = 0{,}332$ und $x = 0{,}502$ nicht noch als zum Theil zufällig mit $^1/_3$ und $^1/_2$ zusammenfallende ansehen könnte. Die Entzündung schreitet, zumal beim Kohlenoxydgas, doch nicht momentan von der Mitte bis zur Wandung fort und zumal bei so hohen Temperaturen wird die selbst in einer so kurzen Zeit durch die Wandungen abgeführte Wärme nicht zu vernachlässigen sein[2]).

Beide Umstände wirken aber darauf hin, dass die von Bunsen beobachteten Drücke und Temperaturen zu klein gefunden werden mussten. Besonders merklich muss dieser Fehler aber bei den explosiblen Gemi-

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden. S. 273.

[2]) Das vollkommen momentane Aufleuchten und Verschwinden des Funkens in einer Geissler'schen Röhre deutet auf eine sehr rasche Abkühlung hocherhitzter Gase. Man sollte solche Versuche einmal mit Eudiometern wiederholen, die aus sehr gut wärmeleitenden Substanzen z. B. aus Metallen hergestellt wären.

schen sein, welche neben Kohlenoxydgas und der äquivalenten Menge Sauerstoff noch erhebliche Quantitäten nicht verbrennlicher Gase enthalten; denn Bunsen selbst bemerkt, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung bei zunehmender Beimengung indifferenter Gase so rasch abnimmt, dass man z. B. bei Kohlenoxydgas in der Lage sei, das Fortschreiten der Verbrennung mit dem Auge zu verfolgen.

Nun wird aber x aus der Formel:

$$x = \frac{(T_1 - T) \,.\, D}{h \,.\, Q - (T_1 - T) \,.\, C} = \frac{D}{\frac{h \,.\, Q}{T_1 - T} - C}$$

bestimmt. Findet man aber für $T_1 - T$ wesentlich zu kleine Zahlen, so wird dadurch der Nenner vergrössert und somit x zu klein gefunden.

Eine solche Abnahme der Werthe von x mit sinkender Temperatur, d. h. bei zunehmender Beimischung fremder Gase, ist aber beim Kohlenoxydgas nicht zu bemerken; man könnte eher das Gegentheil erkennen, da man bei einer Mitteltemperatur von ungefähr 2300° den Werth von x gleich 0,486 und bei einer Mitteltemperatur von ungefähr 1500° für x die Grösse 0,507 erhält.

Auch hat Horstmann gezeigt, dass zumal die zuletzt von Bunsen angezogenen Versuche dadurch zu kleine Zahlen ergeben haben, dass dieser mit feuchten Gasen experimentirte.

Wir sind zumal mit Hinblick auf die im nachstehenden Paragraphen mitgetheilten Versuche von E. v. Meyer und von Horstmann der Ansicht, dass die Bunsen'schen Zahlen uns jetzt noch nicht nöthigen, die bisherigen Anschauungen über Dissociation vollständig zu ändern.

Jedenfalls ist aber schon durch die mitgetheilten Versuche constatirt, dass selbst bei hohem Drucke die Dissociationstemperatur wesentlich niedriger liegt, als die theoretische nach Formel 12) berechnete Flammentemperatur, und dass somit die Dissociationserscheinungen auch bei den Flammen eine wichtige Rolle spielen [1]).

Wir sind nunmehr auch im Stande, uns ein leidlich anschauliches Bild von den Vorgängen zu machen, welche im Inneren einer Flamme stattfinden.

Stellen wir uns die Flamme eines Knallgasgebläses vor, so beginnt die Verbrennung nicht an der Ausflussöffnung des Gasgemisches, sondern dieselbe beginnt auf der Oberfläche desjenigen Kegels, auf welchem die mit der Entfernung von der Mündung abnehmende Geschwindigkeit des ausströmenden Gases gleich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung geworden ist. Eine kleine Gasmenge, welche diese Fläche überschreitet, ist schon bei der Annäherung an diese Grenzfläche durch Strahlung und Leitung erhitzt worden, nunmehr wird dieselbe entzündet und

---

[1]) Beachtenswerth, wenn auch vielfach auf zu hypothetischem Boden stehend, scheint die Arbeit von Vicaire, Mémoire sur la température des flammes et la dissociation. Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 19, S. 118 bis 158.

wird durch die Verbrennung eines Theiles seiner Bestandtheile erhitzt. Es sei v die Wärmemenge, welche die Gasmasse aufgenommen hat, ehe sie zur Verbrennung gelangt, und die sie durch den eingeleiteten chemischen Process während der Zeit erhält, die nöthig ist, um das durch die Dissociation begrenzte Temperaturmaximum zu erreichen. In demselben Zeitraume giebt die Gasmasse auch eine Wärmemenge v_1 ab, ein Theil derselben wird verwendet, um die durch die Ausdehnung des Gases geleistete äussere Arbeit hervorzubringen, ein anderer Theil dient dazu, benachbarte Gasmengen zu erwärmen. Die Zeit, welche die Gasmasse braucht, um diese ausserordentlich bedeutende Temperaturänderung zu erfahren, ist eine ungemein kleine Grösse. Zuerst empfängt das Gas unzweifelhaft mehr Wärme, als es abgiebt; in den ersten überaus kleinen Zeitabschnitten ist daher $v > v_1$. Sehr bald wird $v = v_1$ werden, und die Verbrennung wird in der Hauptsache bei constanter Temperatur vor sich gehen. Der Raum, innerhalb dessen sich dieser Vorgang vollzieht, wird der eigentliche Flammenkörper sein. Allmählich aber gelangt eine solche Gasmasse in eine Umgebung, in der sie mehr Wärme durch Fortführung, Leitung und Strahlung abgiebt, als durch die letzten Reste verbrennenden Gases geliefert werden kann, die Temperatur sinkt und die vorher durch Dissociation noch unverbrennlich gebliebenen Gastheile gehen nun ebenfalls in die zu bildende Verbindung über. Die Temperatur des sichtbaren äusseren Randes der Flamme wird daher jedenfalls die sein, bei der eine merkliche Dissociation des verbrennenden Gemisches nicht mehr stattfindet.

Man erkennt, dass die Dissociation demnach eine sehr wichtige Rolle bei der Erscheinung der Flamme spielt; dieselbe vermindert die Temperatur in der unmittelbaren Nähe des inneren Kegels, während sie weiterhin einen vollommenen und in noch grösserer Entfernung von der Mündung nahe am äusseren Rande der Flamme einen theilweisen Ersatz durch den nachträglichen Eintritt der Verbindung der noch unverbrannten Theile für den Wärmeverlust giebt. Ohne das Eintreten der Dissociation würden wir nur äusserst kurze Flammen mit enorm hohen Temperaturen erhalten.

Die Erfahrung steht mit diesen auf theoretischem Wege erhaltenen Folgerungen im besten Einklange.

Man braucht nicht nur auf die Messungen von St. Claire Deville an der Kohlenoxydgasflamme aufmerksam zu machen. Es ist z. B. ersichtlich, dass die Temperaturerniedrigung und die Vollendung der Bildung des Verbrennungsproductes um so mehr in der Nähe des inneren Kegels stattfinden wird, je grösser die Wärmeentziehung auf dem Wege einer kleinen Gasmenge ist. Das Volumen einer Flamme wird demnach um so grösser sein müssen, je höher die Temperatur der Körper ist, welche sich in unmittelbarer Nähe der Flamme befinden. In der That ist auch die in freier Atmosphäre so kurze und spitze Flamme des Knallgasgebläses von erstaunlich grosser Dimension in den Gasöfen von Schlö-

sing, Perrot und Anderen, deren Wandungen aus weissglühendem Kalk oder Thonmassen bestehen. Die Flammen können in solchen Apparaten ihre Wärme nicht abgeben, und die Dissociation erstreckt sich daher auf einen viel grösseren Weg des ausströmenden und verbrennenden Gases, als vorher.

10. Horstmann's Versuche über die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd.

Bei den Untersuchungen von Bunsen wurde ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit einer zur vollständigen Verbrennung beider Gase unzureichenden Menge von Sauerstoff zur Explosion gebracht. Die Resultate der Experimente schienen anzudeuten, dass das Verhältniss der Volumina der Verbrennungsproducte ($CO_2 : H_2O$) sich stets durch kleine ganze Zahlen ausdrücken lasse, und dass mit stetig zunehmendem Wasserstoffgehalte der ursprünglichen Mischung jenes Verhältniss sich sprungweise ändere.

Die Zahl der Versuche reichte jedoch zur Begründung eines so wichtigen Gesetzes nicht aus. In neuerer Zeit schienen jedoch die Bunsen'schen Resultate eine Bestätigung durch die Untersuchungen von E. v. Meyer[1]) „über die unvollkommene Verbrennung von Gasgemischen" zu erhalten. Auch diese Arbeit enthält jedoch keine genügend zusammenhängende Reihe von Versuchen, so dass es nicht möglich ist die Constanz des fraglichen Volumenverhältnisses nach der Explosion für verschiedene Zusammensetzungen des Gemisches vor der Explosion oder einen Sprung desselben für zwei naheliegende Mischungsverhältnisse der anfänglich vorhandenen Gase deutlich zu erkennen[2]).

Diese Unsicherheit über einen Vorgang, der die bisher übliche Vorstellung von der Dissociation vollständig umzustossen drohte, indem er Bunsen's auffällige, im vorigen Paragraphen mitgetheilten Resultate zu bestätigen schien, bestimmte Horstmann[3]) die Frage nach der Gültigkeit des von Bunsen vermutheten Gesetzes durch eine planmässige Untersuchung zur Entscheidung zu bringen. Er mischte zunächst, wie Bunsen, Kohlenoxyd mit Knallgas in wachsendem Verhältnisse und liess die Gemische in gewöhnlichen Eudiometern explodiren. Die Gase wurden vollkommen rein und trocken verwendet und die Zusammensetzung des Gemisches vor und nach der Explosion genau bestimmt.

---

[1]) Journal f. praktische Chemie 2. Folge, Bd. 10, S. 273 u. s. f.

[2]) Auch spätere Versuche von E. v. Meyer über die langsame theilweise Verbrennung von Wasserstoffkohlenoxydgemischen bei Gegenwart von Platinschwamm (Journ. für prakt. Chemie 2. Folge, Bd. 13, S. 125; auch sehe man a. a. O. Bd. 14, S. 125 Anmerk.) sind nicht geeignet, das von Bunsen vermuthete Gesetz zu beweisen, da die unvermeidlichen Fehler zu gross sind und der Einfluss der für die verschiedenen Gase und verschiedenen Temperaturen sehr ungleichen Absorptionsfähigkeit des Platinschwamms nicht untersucht und berücksichtigt ist.

[3]) Liebig's Annalen der Chemie Bd. 190, S. 228 bis 256.

Nachstehende Tabelle enthält die Resultate der Versuche. Der Druck der Gase vor der Explosion war in den meisten Fällen nahezu gleich, der Maximaldruck während der Explosion ist nicht gemessen worden.

Die genaueren Details der Versuche möge man in der Originalarbeit nachsehen.

Versuche mit Gemischen von trockenem Kohlenoxyd und Knallgas.

Wasserstoffgehalt vor der Explosion in Procenten der brennbaren Gase	Verhältniss des verbrannten Wasserstoff- und Kohlenoxydvolumens ($H_2O : CO_2$) z	Druck des Gemisches vor der Explosion
19,5	0,73	462,3 mm
24,1	1,03	468,6
25,5	1,15	462,3
26,0	1,15	374,0
27,2	1,22	463,0
28,6	1,30	463,2
30,0	1,45	461,0
30,4	1,44	461,4
31,1	1,51	478,6
33,2	1,57	371,9
35,8	1,76	359,2
35,9	1,87	457,8
37,5	1,83	473,1
38,5	1,91	364,8
39,7	1,97	461,8
45,1	2,35	459,4
49,7	2,61	445,5
64,2	3,90	449,7
67,9	4,39	452,5

Diese Versuche zeigen keine Spur eines Sprunges des Verhältnisses $H_2O : CO_2$, sie ergeben vielmehr eine ganz stetige Aenderung des Verhältnisses z der Verbrennungsproducte mit einer Zunahme des Wasserstoffgehaltes im Gemische vor der Explosion. Die Bunsen'schen Zahlen, welche eine solche sprungweise Aenderung des Verhältnisses beweisen sollten, sind durchgehends geringer, als die von Horstmann gefundenen Werthe.

Um die Ursache dieses Unterschiedes aufzufinden, stellte Horstmann auch eine grössere Zahl von Versuchen mit feuchten Gasen an und es zeigte sich, dass die auf diese Weise gefundenen Verhältnisszahlen *s* von $H_2O : CO_2$ wesentlich klein waren, als wenn man trockene Gase verwendet hatte. Aber auch in diesem Falle zeigte sich nirgends eine sprungweise Aenderung oder eine Bevorzugung ganzzahliger Verhältnisse.

Bunsen theilt nun mit, dass er bei Füllung des Eudiometers nach seiner bekannten Methode gearbeitet habe und schreibt an anderer Stelle vor: „wenn es die Umstände erlauben," die Gase vor der Messung mit Wasserdampf zu sättigen. Es liegt also in der That nahe zu vermuthen, dass in dem Umstande, dass Bunsen mit feuchten, Horstmann jedoch mit trockenen Gasen gearbeitet hat, eine wesentliche Ursache des Unterschiedes zu suchen ist.

Wenn man die Bunsen'schen Zahlen mit den von Horstmann für feuchte Gase erhaltenen zusammenstellt, so zeigen sie wesentlich bessere Uebereinstimmung. Bunsen's Versuche sind nun aber bei sehr verschiedenen Temperaturen angestellt (2,°3 bis 22,°6) und deshalb mussten die Gase, wenn ihr Druck und Volumen im feuchten Zustande gemessen waren, sehr verschiedene Mengen von Wasserdampf enthalten.

In nachstehender Tabelle sind die Bunsen'schen Versuche zusammengestellt, die wahrscheinlichen Wasserdampfmengen der verwendeten Gase, angenähert ermittelt aus den Versuchsbedingungen, und die nach Horstmann's Versuchen berechneten Verhältnisszahlen $H_2O : CO_2$ angegeben, die Bunsen erhalten haben würde, wenn er trockene Gase verwendet hätte.

Bunsen's Versuche.

Nummer des Versuchs	Wasserstoffgehalt vor der Explosion in Procenten der brennbaren Gase	Verhältniss d. verbrannten Wasserstoff- und Kohlenoxydvolumens			Differenz	Wahrscheinlicher Wasserdampfgehalt der von Bunsen verwendeten Gase
		von Bunsen für feuchte Gase		nach Horstmann für trockene Gase berechnet		
		beobachtet	angenähert			
1	20,1	0,49	1/2	0,81	— 32	0,80
2	25,8	1,02	1	1,14	— 12	0,40
3	30,8	1,05	1	1,46	— 41	0,80
4	40,4	1,98	2	2,03	— 5	0,55
5	53,4	3,00	3	2,92	+ 8	1,00
6	62,6	3,13	3	3,72	— 59	0,60
7	71,3	4,15	4	4,80	— 65	0,60
9	72,8	5,08	5	5,02	+ 6	0,70

Man bemerkt, dass die kleineren Differenzen bei Versuch 2 und 4 auch zu kleinem Wasserdampfgehalte der Gase gehören, 5 und 9 sind wahrscheinlich mit trockenen Gasen angestellt, während bei Versuch 1, 3, 6 und 7 sowohl die Differenz, als auch der Wasserdampfgehalt gross ist.

Der Schein einer sprungweisen Aenderung des Verhältnisses *z* der Verbrennungsproducte ist somit wahrscheinlich dadurch hervorgebracht, dass derselbe bei 1 und 3 durch grössere Wasserdampfmengen mehr herabgedrückt worden ist, als bei 2 und 4. Dadurch kommen sich die Werthe für 2 und 3 sehr nahe und stehen für 1 und 2, sowie für 3 und 4 weiter von einander ab, als nach der Zusammensetzung des Gemisches zu erwarten war. Aehnliches gilt für die letzten Versuche, doch sind dieselben an sich von geringerer Bedeutung, weil mit den grösseren Zahlen die unvermeidlichen Beobachtungsfehler unverhältnissmässig wachsen. — Die scheinbare Unstetigkeit der Aenderung des Verhältnisses von H_2O und CO_2 ist demnach durch neuere Versuche nicht bestätigt worden. In einem Gemische von Kohlenoxyd und Knallgas nimmt vielmehr, wie Horstmann gezeigt hat, die Menge des bei der Verbrennung gebildeten Wassers stetig mit der Menge des anfänglich vorhandenen Wasserstoffes zu.

Die Thatsache, dass bei Anwesenheit von Wasserdampf weniger Wasserstoff verbrannt wird, findet übrigens sein vollkommenes Analogon darin, dass wenn man den Gasen vor der Explosion Kohlensäure beimengt, weniger Kohlenoxyd verbrennt. Nachstehende Tabelle zeigt dies sehr deutlich [1]).

Vor der Explosion enthielt das Gemisch auf 1 Vol. CO		Von 100 Vol. CO verbrannten, wenn anfänglich	
H_2	CO_2	keine CO_2 vorhanden war	wenn CO_2 vorhanden war
1,46	0,32	33,3	26,5
1,49	0,49	33,5	22,0
1,51	0,77	38,7	18,3
1,47	0,87	33,3	17,5
1,52	0,92	33,8	18,5
2,03	5,70	38,5	15,3
0,53	0,87	19,7	13,6

Die Tabelle zeigt ausserdem, dass um so weniger Kohlenoxyd verbrennt, je mehr von Anfang an Kohlensäure beigemengt war. Diese Massenwirkung der Verbrennungsproducte zeigt recht deutlich den nahen Zusammenhang dieser Vorgänge mit den anderen von uns betrachteten Dissociationserscheinungen.

[1]) Man sehe: Horstmann, Liebig's Annalen Bd. 190, S. 235.

Weiterhin hat Horstmann verschiedene Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff (nicht Knallgas) mit wachsenden Sauerstoffmengen explodiren lassen, so dass zwischen 20 und 60 Proc. des Volumens der brennbaren Gase zur Verbrennung gelangten. Auch bei diesen Versuchen findet sich nirgends eine Andeutung einer sprungweisen Aenderung des Verhältnisses der Verbrennungsproducte, noch einer Bevorzugung ganzzahliger Werthe desselben.

Allgemein zeigt sich, dass der Sauerstoff grössere Verwandtschaft zum Wasserstoff, als zum Kohlenoxyd hat, d. h. es verbrennt stets relativ mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd. Man erkennt, dass das Volumenverhältniss z der Verbrennungsproducte ($H_2O : CO_2$) dem Volumenverhältniss β' der unverbrannten Gase ($H : CO$) proportional ist, so dass auch hier die Gleichung gilt:

$$z = \gamma \cdot \beta',$$

welche nach J. Thomsen's Untersuchungen, die Vertheilung einer Basis zwischen zwei Säuren bestimmt, und welche in neuester Zeit[1]) von J. vant' Hoff auch auf die Aetherbildung angewendet worden ist.

Der Proportionalitätsfactor γ (von E. v. Meyer und Horstmann auch Affinitätscoefficient genannt) ist im Allgemeinen kein constanter Werth. Er ändert sich mit dem Procentsatze α, welcher von dem Gemische brennbarer Gase verbrennt und besitzt für verschiedene Mengen der beigemengten nicht verbrennenden Gase verschiedene Werthe, die Qualität der zugemischten Gase scheint hierbei von untergeordneter Bedeutung zu sein. Nach einer vorläufigen Mittheilung Horstmann's scheint diese Aenderung des Affinitätscoefficienten γ mit der Verschiedenheit der Verbrennungstemperatur zusammenzuhängen, welche durch Beimengungen nicht mit verbrennender Gase bedingt wird. Da diese Untersuchungen jedoch noch nicht vollkommen abgeschlossen sind, so verweisen wir bezüglich der Details auf die Originalabhandlung[2]).

In nahem Zusammenhange mit den vorstehend angeführten Thatsachen steht die Einwirkung von glühender Holzkohle auf Wasserdampf. Bunsen[3]) glaubte auch hier beobachtet zu haben, dass das bei einem solchen Versuche resultirende Gasgemisch Kohlenoxyd und Kohlensäure in Volumverhältnissen enthalte, welche sich durch kleine ganze Zahlen ausdrücken liessen. Langlois[4]) und Gmelin[5]) konnten einfache Verhältnisse zwischen den Volumina dieser Gase nicht auffinden. In neuerer Zeit hat J. H. Long[6]) hierüber Versuche angestellt. Dieser leitete nach Austreibung der Luft über glühend gemachte, in einer Porcellanröhre befindliche reine Holzkohle Wasserdampf und fing die entweichenden Gase

---

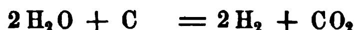
[1]) Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 11, S. 669 (1877).
[2]) Liebig's Annalen Bd. 190, S. 247 bis 256.
[3]) Pogg. Ann. Bd. 46, S. 207.
[4]) Ann. d. chim. et d. phys., 3. Serie. Bd. 51, S. 322.
[5]) Gmelin-Kraut's Handbuch, Bd. 1, 2. Abth., S. 71.
[6]) Liebig's Annalen Bd. 192, S. 288.

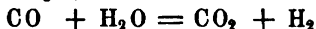
über Quecksilber auf. Die in sieben einander folgenden Zeitabschnitten aufgesammelten Gase wurden analysirt.

Nachstehende Tabelle zeigt die Volumverhältnisse des Gasgemisches:

	H_2	CO_2	CO	N_2
1. halbe Stunde	52,9	19,9	26,9	0,3
2. „ „	53,7	24,4	21,5	0,4
3. „ „	60,0	26,8	13,2	—
4. „ „	63,5	30,2	6,1	0,2
5. „ „	64,2	30,3	5,1	0,4
6. „ „	64,2	30,7	4,8	0,3
7. „ „	64,9	31,0	4,0	0,2

Die Reactionen, welche in dem Raume stattfinden, gehen nach fo genden Formeln vor sich:


$$2 H_2O + C = 2 H_2 + CO_2$$

$$CO_2 + C = 2 CO$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

und zwar finden wahrscheinlich alle drei Reactionen fortwährend glei zeitig neben einander statt.

Fänden blos die ersten Reactionen statt, so müssten für jedes Volum Kohlensäure zwei Volumina Wasserstoff und für jedes Volumen Kohl oxyd ein Volumen Wasserstoff vorhanden sein. Long hat nun gezei dass im Anfange, wo dies Verhältniss nicht einmal angenähert erfüllt in der Kohle absorbirte Kohlensäure oder solche Kohlensäure mit wichen ist, die durch von der Kohle absorbirten Sauerstoff gebildet den war. Leitet man nämlich über Holzkohle Wasserstoff, so findet in dem entweichenden Gasgemische stets Kohlensäure. Gegen Ende Versuches nimmt in dem Maasse, als der Kohlenstoff bereits oxydirt die Massenwirkung des Kohlenstoffs ab und es wird die gebildete Koh säure nicht mehr reducirt, oder die Massenwirkung des Wasserdamp hat nach der dritten Reactionsformel das Uebergewicht gewonnen.

In Wirklichkeit ist der Vorgang jedenfalls ein sehr complicirter, nicht nur die relativen Affinitäten des Wasserstoffs und Kohlenstoffs disponiblen Sauerstoff des Wasserdampfes, sondern auch die Massenw kungen beider Substanzen und die theilweise Dissociation der gebildet Verbindungen gleichzeitig in Betracht kommen. Jedenfalls ist aber hier kein einfaches Volumenverhältniss der bei dem Versuche entsteh den Gase nachweisbar.

Alle die von Bunsen erwähnten Resultate, welche ähnliche einfach Beziehungen ergeben sollten, wie die im zweitvorhergehenden Paragr

phen mitgetheilten Versuche, sind demnach durch neuere Beobachtungen nicht bestätigt worden. Man wird sich also auch nicht für gebunden zu halten brauchen, die bisherigen Anschauungen über Dissociation aufzugeben.

11. Ueber die Wirkung durch Gase schlagender elektrischer Funken.

Ebenso wie eine Erklärung der aus den eben mitgetheilten Versuchen fliessenden Resultate vom Standpunkte der Moleculartheorie nicht mehr schwierig erscheint, so stellen sich auch dem Verständniss einer anderen Gruppe von Erscheinungen, welche mit dem Vorhergehenden in engem Zusammenhange stehen, keine wesentlichen Hindernisse in den Weg.

Hierher gehört zumal die Einwirkung des elektrischen Funkens auf Gasgemische. Vorzugsweise ist jedenfalls, wie auch schon Plücker bei seiner Untersuchung über die Spectra der Gase annahm, die Wirkung eine thermische; denn die Temperatur, auf welche die auf der Funkenbahn liegenden Gasmolecüle erhitzt werden, muss äusserst beträchtlich sein. Einestheils wird dies schon durch das Leuchten des Gases constatirt, anderentheils aber kann man dies auch daraus schliessen, dass in fast unmerklich kurzer Zeit erhebliche Wärmemengen übertragen werden. Bei einer Untersuchung, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn G. Wiedemann über den Durchgang der Elektricität durch Gase[1]) anstellte, zeigte sich, dass die zwischen zwei Elektroden stattfindende Entladung einer Holtz'schen Maschine aus einer sehr grossen Anzahl getrennter Entladungen besteht, welche sich bei sonst gleich bleibenden Verhältnissen in gleichen, sehr kleinen Zeitintervallen folgten. Die einzelnen Entladungen behielten aber, auch wenn man dieselben in einem äusserst rasch rotirenden Spiegel betrachtete, immer ihre Gestalt bei; dies deutet darauf hin, dass die Zeitdauer der eigentlichen Entladung eine fast verschwindende ist. Die in fast verschwindender Zeit mitgetheilte Wärme besitzt aber eine merkliche Grösse, denn die Temperatursteigerung der Umgebung lässt sich leicht durch jede zur Temperaturmessung geeignete Vorrichtung constatiren. Die Temperatur, welche die in der Funkenbahn gelegenen Gasmolecüle annehmen, muss daher eine ausserordentlich hohe gewesen sein.

Jedenfalls ist die Wirkung des elektrischen Funkens auf Gasgemische aber nicht bloss eine thermische, sondern auch die Ladung der Molecüle

---

[1]) G. Wiedemann und R. Rühlmann, Ueber den Durchgang der Elektricität durch Gase. Pogg. Ann. Bd. 145, S. 235 und 364.

mit Elektricität, also die Mittheilung elektrischer Energie, wird nicht ohne Einfluss auf das Endresultat sein [1]).

Die thermische Wirkung besteht höchst wahrscheinlich darin, dass alle auf der Funkenbahn liegenden Molecüle so vollständig als möglich dissociirt werden. Hierfür spricht der Umstand, dass man fast immer in den Spectren des elektrischen Funkens in Gasen, deren Molecüle aus den Atomen mehrerer Elemente bestehen, die Spectren der Elemente wieder erkennen kann. Die Reichhaltigkeit, welche das durch den elektrischen Funken erzeugte Spectrum vieler Elemente erkennen lässt, deutet ebenfalls darauf hin, dass die Molecüle in ausserordentlich lebhafte und complicirte Schwingungen versetzt werden, vielleicht sogar in noch einfachere Atomgruppen zerlegt werden, als wir bisher aus den Verbindungen als einfachste abzuscheiden im Stande gewesen sind.

Ehe wir nun die chemischen Wirkungen des elektrischen Funkens aus der kinetischen Gastheorie zu erklären suchen, wollen wir dieselben kurz beschreiben. Bekanntlich hat schon Plücker [2]) bemerkt, dass wenn Wasserdampf, Ammoniak, Stickoxydul, Stickoxyd und salpetrige Säure in Geissler'sche Röhren gebracht werden, dieselben zum Theil in ihre Bestandtheile zerfallen. Umgekehrt wird bekanntlich auch aus Wasserstoff und Sauerstoff mit Hülfe des Inductionsfunkens Wasser gebildet; Wasserstoff giebt, wenn man die Funken zwischen Kohlenelektroden überschlagen lässt, Acetylen; Stickstoff und Sauerstoff giebt salpetrige Säure; Stickstoff und Wasserstoff liefert Ammoniak; schweflige Säure und Sauerstoff geben Schwefelsäure; aus Kohlenwasserstoffen und Stickstoff erhält man Blausäure u. s. f.

In neuerer Zeit hat Berthelot [3]) umfänglichere, wenn auch noch immer nicht entscheidende Versuche in dieser Richtung angestellt. Er constatirte zunächst, dass Wasser vom elektrischen Funken sowohl im flüssigen als im gasförmigen Zustande zersetzt werde. Um aber den elektrischen Funken auf ein homogenes Gas wirken zu lassen, stellte er seine Untersuchungen mit überhitztem Wasserdampf an, dessen Temperatur nahe 100°, und dessen Druck gleich 0,60 bis 0,65 m Quecksilbersäule war. Wenn der Funkenstrom längere Zeit durch das Wassergas gegangen war, liess er das Wasser sich condensiren, maass und untersuchte das durch den Funken gebildete nicht condensirte Gas. Es zeigte sich, dass die Wasserzersetzung keiner bestimmten Grenze zustrebte und nicht sehr weit getrieben werden konnte. Er beobachtete, dass von 100 Raumtheilen Wassergas unter den angeführten Umständen zersetzt worden waren:

---

1) Wahrscheinlich ist die Erhitzung des Gases in der Funkenbahn überhaupt nichts Anderes, als eine Beschleunigung der Moleculargeschwindigkeiten in Folge der elektrischen Anziehung und Abstossung der geladenen Molecüle untereinander und durch die Elektroden.

2) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 81.

3) Ann. d. chim. et d. phys. 4. Serie. Bd. 18, S. 184.

	durch starke Funken	durch kurze und schwache Funken
nach 10 Min.	1,9 Vol.	1,5 Vol.
nach 25 Min.	1,1 Vol.	0,5 Vol.

Es zeigt sich also, dass, nachdem ein Theil des Wasserdampfes zersetzt worden ist, schliesslich auch durch denselben elektrischen Funken eine theilweise (oder vollständige) Rückbildung desselben aus den getrennten Elementen herbeigeführt wird.

Man kann aus diesem Versuche auch erkennen, dass die Anwesenheit eines erheblichen Ueberschusses von Wasserdampf in ähnlicher Weise den Eintritt einer Explosion des Knallgases hindert, wie dies nach den Versuchen von Dalton durch einen Ueberschuss von Wasserstoff oder Sauerstoff geschieht.

Die Verbindungsfähigkeit des Knallgases hört jedoch nicht auf, wenn keine Explosion mehr stattfinden kann. Durch eine lange Reihe von elektrischen Funken konnte z. B., selbst wenn die vorhandene Menge des einen Gases sehr gering war, dasselbe doch zu einer Verbindung mit dem anderen Gase veranlasst werden.

Berthelot fand z. B., dass Gemenge, welche aus:

95,8 Volumen Wasserstoff, 2,4 Volumen Sauerstoff

und:

4,2 Volumen Wasserstoff, 97,6 Volumen Sauerstoff

bestanden, nach einigen Minuten keine merklichen Quantitäten Knallgas mehr enthielten.

Ein ganz ähnliches Verhalten beobachtet man bei Zersetzung der Kohlensäure und ihrer Entstehung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Wenn man durch Kohlensäure eine Reihe Inductionsfunken schlagen lässt, zersetzt sich dieselbe rasch, die Zerlegung erreicht einen gewissen Grad, alsdann tritt Rückbildung ein; dieser folgt eine neue Zersetzung und abermalige Verbindung zu Kohlensäure, ohne jemals eine feste Grenze zu erreichen. Es waren aus 200 cbcm Kohlensäure in den nachstehend angeführten Zeiten die nebenbemerkte Anzahl von Cubikcentimetern nicht von Kalilauge absorbirbares Gas gebildet worden [1]).

Nachdem der Funken eines sehr grossen Ruhmkorff'schen Apparates (mit sechs Elementen) durchgegangen war:

nach	5	Minuten	13,0	cbcm CO und O
„	12	„	10,0	„
„	14	„	9,5	„
„	24	„	7,5	„
„	39	„	5,5	„
„	54	„	10,0	„
„	69	„	12,8	„

[1]) Berthelot, Ann. d. chim. et d. phys. 4. Serie. Bd. 18, S. 178.

nach 84	Minuten	12,5	cbcm CO und O
„ 110	„	6,0	„
„ 128	„	6,0	„
„ 143	„	5,0	„
„ 153	„	7,0	„
„ 163	„	10,0	„

Auch die Grenzen, zwischen denen der Grad der Zersetzung hin- und herschwankt, sind durchaus nicht constant, sie hängen sichtlich von der Länge und der Stärke der Funken ab, wie dies nachstehende auf dieselben Verhältnisse, welche auch bei der soeben erwähnten Versuchsreihe stattfanden, bezogenen Zahlwerthe deutlich zeigen.

Es waren von 200 cbcm Kohlensäure zersetzt:

	durch kurze Funken	durch sehr kurze und sehr schwache Funken
nach 10 Minuten	14,0 Volumina	14,0 Volumina
„ 15 „	14,0 „	6,0 „
„ 25 „	18,0 „	6,0 „
„ 35 „	19,0 „	13,5 „
„ 60 „	1,5 „	29,0 „
„ 82 „	24,0 „	2,0 „

Buff und Hofmann[1]) wollen sogar bei dem Eintritte der Wiedervereinigung eine Explosion wahrgenommen haben, Berthelot hat nie eine Explosion beobachtet, deutet aber an, dass man mit noch schwächeren Funken die Zersetzung vielleicht so weit zu treiben im Stande sei, dass ein explosives Gemisch entstehe.

Bekanntlich hört ein Gemisch von zwei Volumina Kohlenoxyd und ein Volumen Sauerstoff auf, explosiv zu sein, wenn die Beimengung eines indifferenten dritten Gases mehr als 60 oder 65 Hunderttheile des Gesammtvolumens beträgt.

Auch Berthelot fand die Angaben Dalton's bestätigt, dass ein Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff aufhört, explosiv zu sein, wenn dasselbe weniger als $^1/_5$ und mehr als $^{14}/_{15}$ Kohlenoxyd enthält. Diese Grenzen ändern sich etwas je nach der Stärke des Funkens. Jenseits dieser Grenzen ist, wie sich dies schon nach obigen Versuchen erwarten lässt, die Verbindung bald vollständig, bald mehr oder weniger unvollständig.

Ein einzelner Funken bringt in einem Gemische von 13,0 Volumina Kohlenoxydgas auf 87,0 Sauerstoff noch keine merkliche Verbindung hervor. Nachdem eine Minute lang ein Strom von Funken hindurchgegangen war, hatten sich 6,5 Volumina Kohlensäure und nach 5 Minuten 13 Volumina gebildet.

---

[1]) Quarterly journal of the chemical society. Bd. 12, S. 283.

Aehnliche Resultate erhielt man auch mit anderen Mischungen, welche 8,0 und 5,0 Volumen-Procent Kohlenoxyd, oder welche einige Procent Sauerstoff bei einem merklichen Ueberschusse von Kohlenoxydgas enthielten. Alle derartigen Gemische gehen durch immer weiter fortschreitende Verbindung schliesslich in ein Gemenge über, welches keine verbindungsfähigen Bestandtheile mehr enthält.

Auch der entgegengesetzte Versuch fiel ganz unzweideutig aus; Gemische von

16,6 Kohlensäure und 83,4 Vol. Sauerstoff

und

13,0 Kohlensäure und 87,0 Vol. Kohlenoxyd

blieben auch bei mehrstündiger Behandlung mit starken elektrischen Funken vollständig unzersetzt. Die Anwesenheit eines genügenden Ueberschusses von Sauerstoff oder Kohlenoxyd verhindert demnach eine Zerlegung durch den elektrischen Funken vollständig.

Wenn jedoch sehr geringe Mengen von Kohlenoxyd oder Sauerstoff in grösseren Quantitäten von Kohlensäure enthalten sind, schützt deren Anwesenheit die Kohlensäure nicht vor einer theilweisen Zersetzung. Ein Gemisch von

96,5 Kohlensäure

und

3,5 Kohlenoxyd

zeigte z. B., nachdem die Funken eine Viertelstunde lang gewirkt hatten, eine Vermehrung des Kohlenoxydgehaltes um 3,4 und eine Bildung von 1,7 Volumina Sauerstoff.

Diese Vorgänge dürften sich vielleicht auf folgende Weise mit der kinetischen Gastheorie in Einklang bringen lassen.

Der elektrische Funken zerlegt höchst wahrscheinlich die im Vergleich zur Gesammtanzahl äusserst geringe Anzahl Molecüle, die zusammengesetzten sowohl als auch, wenn die Molecüle mehr als einatomig sind, die Molecüle einfacher Gase ($O_2, H_2 Cl_2$ u. s. w.), welche auf der Funkenbahn liegen, in ihre Bestandtheile, und vermehrt durch die Abstossung gleichelektrisirter Theilchen und durch die Anziehung entgegengesetzt elektrisch geladener deren Moleculargeschwindigkeiten sehr erheblich. Auf diese Weise ist es erklärlich, warum die explosibeln Gemische durch den Funken entzündet werden. Während die zweiatomigen Sauerstoff- und Wasserstoffatome bei gewöhnlicher Temperatur indifferent neben einander sich bewegen, und sich gegenseitig anstossen können, ohne sich zu H_2O zu verbinden, so werden die sich ungemein rasch bewegenden und mit grösseren Affinitäten begabten einatomigen Sauerstoff- und Wasserstoffatome bei ihrem Zusammenstosse in der Lage sein, sich zu Wasserdampf zu vereinigen. Hierdurch wird, wenn sich die lebendige Kraft der erzeugten calorischen Energie nicht auf zu viele Molecüle vertheilt, ein immer grösserer Theil von Doppelatomen beim

Zusammenstosse auseinander gerissen und die gesammte verbindbare Gasmasse kann sich unter Eintritt einer Explosion vereinigen.

Sind dagegen viele Molecüle beigemengt, welche nicht fähig sind, unter einander oder mit anderen eine Verbindung einzugehen, so werden nur die gerade mit den grössten Geschwindigkeiten sich bewegenden Molecüle $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$ oder CO und $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$ im Stande sein, aus dem Doppelatom $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$ eines abzuspalten und zurückzuhalten. Es wird alsdann eine öftere Wiederholung der elektrischen Ladung von Molecülen in der Funkenbahn und der Fortschleuderung derselben in den übrigen Raum bedürfen, ehe sämmtliche verbindungsfähigen Molecüle vereinigt worden sind. Möglicherweise begünstigt auch die ungleichartige Elektrisirung und die hieraus sich ergebende Anziehung verschiedener Molecüle die Bildung zusammengesetzter Molecüle. Man kann sich auf solche Weise leicht erklären, wie der elektrische Funke gleichzeitig die zwei entgegengesetzten Reactionen, Zerlegung und Verbindung, hervorzubringen im Stande ist.

Wahrscheinlich beruht auf der Steigerung der Moleculargeschwindigkeit auch die Thatsache, dass z. B. ein Gemisch von $2\,H_2$ und O_2 sich ungefähr bei 600° C. zu Wasser verbindet, dass also bei dieser Temperatur die Entzündung des Wasserstoff-Sauerstoffknallgases stattfindet.

Bei dieser Temperatur erreichen wahrscheinlich die Molecüle solche Geschwindigkeiten, dass beim Zusammenstosse zweier ungleichartiger oder beim Zusammenstosse zweier gleichartiger Molecüle die letzteren in zwei active Atome zerschlagen werden und nunmehr die Verbindung möglich ist, während bei niedrigeren Temperaturen die Moleculargeschwindigkeiten noch nicht die Grösse erreichen, welche nöthig ist, um beim Zusammenstosse unter günstigen Verhältnissen den Zusammenhalt der Doppelatome aufzuheben.

Wirkt der Funkenstrom dagegen auf ein Gas, dessen Molecüle zersetzbar sind, z. B. auf Wasser- oder Kohlensäuremolecüle, so tritt höchst wahrscheinlich eine Zersetzung derselben ein, und nicht alle zersetzten Molecüle treffen zufällig auf ihrem Wege wieder mit solchen zusammen, mit denen sie die zersetzte Verbindung von Neuem bilden können; es wird sich daher ein kleiner Theil zerlegter Molecüle unter den Molecülen der Verbindung finden, dieser Theil braucht jedoch nicht sehr gross zu sein, weil die Rückbildung der Verbindung zum grössten Theile schon in nächster Nähe der Funkenbahn selbst stattfindet, und eine Zerlegung nur in dem Bruchtheile des Gesammtraumes stattfindet, den die Funkenbahn einnimmt. Solche Verbindungen, bei deren Entstehung eine grosse Wärmemenge entwickelt wird, werden auch bei ihrer Zerlegung erhebliche Energiemengen consumiren, so dass die Zersetzungsproducte solcher Verbindungen verhältnissmässig nur mit geringen Geschwindigkeiten in und aus der Funkenbahn heraus bewegt werden können. Man

kann dadurch leicht verstehen, warum durch den elektrischen Funken um so geringere Mengen eines Gases zersetzt werden, je grösser die Affinität seiner Bestandtheile ist [1]).

Dass aber die Zersetzung z. B. bei Wasserdampf und Kohlensäure keiner bestimmten Grenze zustrebt, sondern bald fortschreitet, bald durch eine überwiegende Rückbildung ersetzt wird, kann man sich ebenfalls erklären. Zunächst schreitet nämlich die Zersetzung eine Zeit lang fort; dann, wenn sich in einem der Funkenbahn nicht zu fernen Raume eine grössere Menge verbindbarer Molecüle angesammelt hat, tritt eine locale Entzündung ein und diese kann unter Umständen fast sämmtliche oder weitaus die meisten der verbindbaren Molecüle ergreifen und aufs Neue vereinigen. Dass solche Entzündungen und Rückbildungen nicht fortwährend, sondern meist, ähnlich wie die Rückschwingungen einer vom Bogen ergriffenen Saite, erst geschehen, wenn sich eine gewisse Menge potentieller Energie angehäuft hat, ist dadurch erklärlich, dass die Funken erstens nicht immer genau in derselben Linie überspringen, sondern ihren Ort wechseln, und dann dadurch, dass auch die Funken, zumal wenn dieselben vom Inductionsapparate herrühren, nicht immer gleiche Mengen elektrischer Energie übertragen, sondern je nach der Art der Stromunterbrechung des primären Stromes oft sehr verschiedene Beschaffenheit zeigen, wie man leicht bei längerer, aufmerksamer Beobachtung des Funkenstromes eines Inductoriums erkennt. Auch kann vielleicht der Umstand mitwirken, dass sich die Zersetzungsproducte vorzugsweise an bestimmten Stellen des Raumes, z. B. oben in Folge ihrer Erwärmung oder ihres geringen specifischen Gewichts, oder in der Nähe einer Elektrode anhäufen, und erst wenn ein gewisses Volumen angesammelt ist, das explosible Gemisch vom Funken getroffen wird.

Befinden sich dagegen kleine Mengen des einen der beiden gasförmigen Bestandtheile in einem Ueberschusse des anderen, so wird zwar die Vertheilung der durch Elektrisirung und Erhitzung hervorgebrachten lebendigen Kraft einzelner Molecüle auf so viele andere kein Fortschreiten der Verbrennung aus der nächsten Nähe der Funkenbahn hinaus möglich machen, aber die in der Funkenbahn gespaltenen und daher in activem Zustande fortgeschleuderten Molecüle werden bald mit anderen verbindungsfähigen Molecülen zusammenstossen und die Verbindung herbeiführen. Jedenfalls werden immer einzelne Wasser- oder Kohlensäuremolecüle wieder zersetzt werden, da deren Zahl aber sehr gering ist, und viele zersetzte Molecüle unmittelbar nachher wieder Gelegenheit finden, sich zu vereinigen, so wird die Quantität der Zersetzungsproducte nicht bemerkbar werden.

---

[1]) Nach Versuchen von Perrot (Comptes rendus Bd. 67, S. 351) und von Grove (Poggend. Ann. Bd. 93, S. 417 u. 582) ist es sehr wahrscheinlich, dass auch elektrolytische Vorgänge in Gasen stattfinden, dass also die Zersetzungsproducte eines Gases unter sonst gleichen Verhältnissen von den Elektroden mit verschiedenen Geschwindigkeiten fortgeschleudert werden.

12. Einwirkung des elektrischen Funkens auf einzelne Kohlenwasserstoff- und Stickstoffverbindungen.

Es ist schon längere Zeit bekannt[1]), dass, wenn man einen Funkenstrom durch einen Dampf eines Kohlenwasserstoffs, zumal durch Sumpfgas leitet, eine Bildung von Acetylen auf Kosten dieses Gases vor sich geht.

Sendet man einen Strom sehr starker Funken durch reines Sumpfgas, so scheidet sich Kohlenstoff ab, und das Volumen des Gases nimmt rasch zu. Aber erst nach einiger Zeit ist alles Sumpfgas zerstört, meist gehört dazu ein Zeitraum von mehreren Stunden.

Man könnte annehmen, es bilde sich aus einem Molecül Sumpfgas ein Molecül Kohlenstoff und zwei Molecüle Wasserstoff:



$$CH_4 = C + 2 H_2.$$

Man müsste demnach erwarten, dass das Volumen verdoppelt würde, da sich der Kohlenstoff niederschlägt, und zwei Molecüle Wasserstoff das zweimal so grosse Volumen einnehmen, als ein Molecül Sumpfgas. Uebereinstimmende Versuche haben jedoch gezeigt, dass 100 Volumina Sumpfgas nach der Zerlegung nur 181 Volumina einnehmen[2]).

Es zeigt sich jedoch, dass erhebliche Mengen von Acetylen gebildet werden (13 Proc.), und eine genaue Analyse des gebildeten Gases deutet an, dass der Vorgang ungefähr nach folgender Formel vor sich geht:



$$2 CH_4 = C_2H_2 + 3 H_2,$$

d. h., dass die Hälfte des Sumpfgases durch den Funken in Acetylen verwandelt worden ist. Lässt man nach einiger Zeit das gebildete Acetylen absorbiren und lässt den Funken abermals wirken, so kann man die Zersetzung noch weiter treiben und überhaupt 39 Volumina Acetylen bilden, so dass schliesslich $^4/_5$ des ursprünglich vorhandenen Sumpfgases in Acetylen verwandelt worden sind.

Die unvollständige Uebereinstimmung der beobachteten Zahlen mit den berechneten erklärt sich leicht daraus, dass das Acetylen geneigt ist, polymere Verbindungen von der Form $(C_2H_2)_n$ zu bilden. Berthelot behauptet, dass wenn man sehr lange auf Sumpfgas elektrische Funken einwirken lasse, so sei die Hälfte des Gases in Acetylen, drei Achtel in condensirte Kohlenwasserstoffe (Triacetylen, Benzol) übergegangen und ein Achtel nur werde in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt.

---

1) Berthelot, Ann. de chim. et de phys. 3. Serie. Bd. 67, S. 52 und 65; 4. Serie, Bd. 19, S. 156.

2) Berthelot. Ann de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 18, S. 157 und Buff u. Hofman, Quarterly journal of the chemical society. Bd. 12, S. 283.

Aehnliche Resultate erhält man übrigens auch, wenn man Sumpfgas längere Zeit in einem geschlossenen Rohre erhitzt[1]).

Mengt man Acetylen mit mehr als dem Siebenfachen seines Volums Wasserstoff, so übt der Funken keine merkliche Wirkung auf das Gemisch aus. Setzt man dem Funkenstrome ein Hinderniss in den Weg, nöthigt man denselben z. B., um eine Glaswand herum zu gehen, so scheiden sich geringe, aber merkliche Mengen Kohlenstoff aus. Wahrscheinlich rührt dies davon her, dass an solchen Stellen der im Funkenstrome vorhandene Kohlenstoff sehr rasch abgekühlt wird, so dass er dann nicht mehr im Stande ist, sich wieder mit dem Wasserstoffe zu verbinden.

Selbst der sonst so indifferente Stickstoff erlangt unter dem Einflusse des elektrischen Funkens die Fähigkeit, Verbindungen einzugehen. Mit Sauerstoff geht unter Einwirkung des Funkenstromes der Stickstoff in salpetrige Säure über, bei Anwesenheit von Wasserstoff bilden sich Spuren von Ammoniak, und in neuester Zeit zeigte Berthelot, dass freier Stickstoff im Stande sei, sich mit Acetylen zu Cyanwasserstoffsäure zu verbinden.

Das Acetylen zeichnet sich überhaupt durch eine hohe chemische Activität aus, die sich im Besonderen auch durch sein Verhalten zum Stickstoff im Funkenstrome manifestirt. Lässt man durch ein Gemenge beider Gase eine Anzahl kräftiger Funken eines Ruhmkorff'schen Apparates schlagen, so wird unmittelbar der charakteristische Geruch der Blausäure wahrnehmbar.

Auch hier stockt die Bildung der Blausäure aber bald, wenn man nicht die Säure durch Alkalien absorbiren lässt und aus der Funkenbahn beseitigt. Der Vorgang ähnelt überhaupt dem bei Bildung des Acetylen in sehr vielen Beziehungen.

Die meisten Kohlenwasserstoffe geben unter Einwirkung des Funkens Veranlassung zur Entstehung von Acetylen, ein Gemisch irgend eines Kohlenwasserstoffs mit Stickstoff liefert daher Blausäure.

Da nun aber nachweislich zur Bildung der Blausäure aus ihren Elementen Wärme erforderlich ist, so geht daraus hervor, dass der elektrische Funke im Stande ist, die Energiemengen zu liefern, welche nöthig sind, um Verbindungen herzustellen, bei deren Bildung Wärme absorbirt wird.

Auch bei diesen Vorgängen zeigt sich deutlich, dass das Verhalten der Gase gegenüber dem elektrischen Funken zum Theil in einer Zerlegung, zum Theil in einer Neubildung von Verbindungen besteht, welche auf eine Dissociation der Bestandtheile zurückzuführen ist, und sich ohne Schwierigkeit aus den früher von uns mitgetheilten Pfaundler'schen Betrachtungen erklären lässt.

---

1) Man sehe Berthelot, Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 18, S. 159.

Molecüle, welche entweder bei ihrem gegenseitigen Zusammenstosse oder durch elektrische Ladung und gegenseitige Abstossung der Molecülbestandtheile zerlegt werden, liefern einfachere Molecüle oder Atome, welche sich nunmehr im Raume bewegen und entweder unter geeigneten Umständen sich mit anderen vereinigen können, oder wenn die dazu geeigneten Umstände nicht eintreten, auch isolirt bleiben können. Dazu kommt bei der Einwirkung des elektrischen Funkens der Umstand, dass die Mittheilung von erheblicher Menge von Energie nur immer an eine beschränkte Anzahl von Molecülen und in einem eng begrenzten Raume in gewissen Intervallen geschieht. Wir haben es hier in Folge dessen bei diesen Vorgängen mit Erscheinungen zu thun, welche weder zeitlich noch räumlich homogen sind. Es wird daher erst dann eine neue Art von Gleichgewicht zwischen den Bestandtheilen des Gasgemisches eintreten, wenn das Gemisch einen solchen Zustand erreicht hat, dass in gleichen Zeiten gleich grosse Mengen der Bestandtheile des Gasgemisches verbunden und von Verbindungen in die Bestandtheile wieder zerlegt wird, und der Eintritt eines vollständigen Gleichgewichtszustandes wird unter diesen Umständen meist erst nach ziemlich langer Dauer der Einwirkung eintreten können und von der Temperatur und von den Energiemengen abhängig sein, welche bei jeder Entladung übertragen werden.

Dass die chemische Affinität der Bestandtheile eine wesentliche Rolle spielt, wenn es sich darum handelt, anzugeben, wie sich ein Gas gegenüber dem elektrischen Funken verhalten wird, und dass die Erscheinungen denen bei der Dissociation durch blosse Erwärmung sehr ähnlich sind, kann leicht erkannt werden. Ammoniak, dessen Bestandtheile eine grosse Affinität zu einander besitzen, wird nur langsam und bei Anwesenheit der Zersetzungsproducte nie vollständig vom Funkenstrome zersetzt; N_2O_4 wird langsam, N_2O_2 dagegen rasch zerlegt. Cyan wird von einem starken Funkenstrome hingegen vollständig in Kohlenstoff und Stickstoff zerlegt [1]); der Kohlenstoff scheidet sich als fester Körper aus. Eine Rückbildung von Cyan aus den Zersetzungsproducten früherer Funken ist daher unmöglich, weil die Kohlenstoffmolecüle sich aus dem Bereiche der Einwirkung des Funkenstromes und auch der Gasmolecüle sich fast vollständig entfernen; deshalb muss hier, ähnlich wie wir dies schon bei den Dissociationserscheinungen durch Wärmezufuhr beobachtet haben, wenn ein Zersetzungsproduct der Einwirkung der übrigen Molecüle entzogen wird, die Zerlegung vollständig zu Ende geführt werden.

Auch die Anzahl Molecüle, auf welche die durch den elektrischen Funken übertragene Energie vertheilt wird, muss von Einfluss sein, wie wir dies schon bei Betrachtung des Verhaltens der Gasgemenge im Funkenstrome wiederholt bemerkt haben.

Leider liegen genaue Messungen über die durch Entladung übertragenen Elektricitätsmengen nur für wenig Gase vor und zwar unter

---

1) Die Angaben von Berthelot und von Buff stimmen hier nicht vollständig überein.

Anwendung der Funken der Holtz'schen Influenzelektrisirmaschine in der Untersuchung über den Durchgang der Elektricität durch verdünnte Gase, welche ich[1] gemeinsam mit Herrn G. Wiedemann angestellt habe. Die Kohlensäure und atmosphärische Luft, mit welchen wir experimentirt hatten, sind aber von uns nicht auf ihre chemische Beschaffenheit nach dem Durchgange des Funkens untersucht worden.

Nimmt man an, dass bei Benutzung der Funken eines Inductoriums bei jeder Entladung gleiche Energiemengen übertragen werden, gleichviel, ob das Gas mehr oder weniger verdünnt ist, ob die Funkenbahn lang oder kurz ist, so würde sich dieselbe Energiemenge je nach Umständen auf sehr ungleiche Anzahlen von Molecülen vertheilen und könnte möglicher Weise sehr verschiedene Wirkungen hervorbringen.

Unsere Versuche deuten darauf hin, dass bei einer Elektricitätsquelle, wie die Holtz'sche Maschine, sehr nahe immer die gleiche Energiemenge auf eine gleiche Anzahl von Molecülen vertheilt wird; die Anzahl der in einer Secunde erfolgenden Funken ist nämlich innerhalb ziemlich weiter Grenzen dem Drucke umgekehrt proportional.

Einen sehr eigenthümlichen Einfluss der Anzahl der dem Funken ausgesetzten Molecüle hat Berthelot beobachtet. Leider fehlen aber die näheren Details über die Art der Anstellung der Versuche, so dass man, meiner Ansicht nach, nicht in der Lage ist, weitergehende Schlüsse aus den merkwürdigen Resultaten zu ziehen.

Er beobachtete nämlich, dass die Quantität reinen Acetylens, welche durch die langdauernde Einwirkung starker elektrischer Funken zersetzt wird, vom Drucke abhängig sei. Schon vorher bemerkten wir, dass, während etwas Kohlenstoff sich ausscheidet, bald ein Mischungsverhältniss zwischen Acetylen und Wasserstoff sich herstellt, welches weiterhin nicht mehr vom Funken geändert wird.

Dieses Mischungsverhältniss war nun bei verschiedenem Drucke verschieden, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Druck in m Quecksilbersäule	Volumen Acetylen in 100 Vol. des Gemisches
3,46	11,9
0,76	12,2
0,42	11,9
0,41	12,0
0,31	6,5
0,23	3,5
0,18	3,1
0,10	3,1

[1]) Pogg. Ann. Bd. 145, S. 235 und 364.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Acetylen ungeändert bleibt, während der Druck (von 3,46 bis 0,41) sich auf den achten Theil reducirt, dass dann nur die Hälfte und schliesslich, bei sehr niedrigen Drücken, nur der vierte Theil der ursprünglichen Menge zur Herstellung des Gleichgewichtes nöthig ist.

Berthelot[1]) glaubt hierin eine Bestätigung der Bunsen'schen Erscheinungen beim Entzünden von Gemischen von Wasserstoff oder Kohlenoxyd mit Sauerstoff erkennen zu müssen. Eine stetige Aenderung des Druckes scheint in der That eine sprungweise oder mindestens sehr ungleiche plötzliche Aenderungen des Gleichgewichtes zwischen Acetylen, Kohlenstoff und Wasserstoff zur Folge zu haben.

Wenn derartige Beobachtungen durch anderweite Versuche bestätigt werden sollten, würde man in denselben allerdings sehr beachtenswerthe Abweichungen von den gewöhnlichen Vorgängen der Dissociation erkennen müssen.

Ich habe zunächst noch nicht versucht, diese Gruppe von Erscheinungen mit den Fundamenten der Gastheorie, welche sonst so gute Dienste bei Erklärung chemischer Vorgänge leisteten, in Einklang zu bringen; man muss umfänglichere experimentelle Studien auf diesem Gebiete abwarten, ehe man daran denken kann, eine Behandlung von allgemeinen Gesichtspunkten aus in Angriff zu nehmen.

13. Ueber die Wirkung schwacher elektrischer Entladungen auf Gase.

Auch über die chemische Wirksamkeit der wenig leuchtenden elektrischen Entladungen liegen einige Versuche von Thenard vor, und zwar beziehen sich dieselben auf die Zerlegung der Kohlensäure und auf das Verhalten von Gemischen von Sauerstoff mit Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Berthelot[2]) stellte ähnliche Versuche mit einem Houzeau'schen Apparate an, der zur Erzeugung von Ozon bestimmt war. Auch schwächere, sehr wenig leuchtende Funken erzeugten Acetylen, wenn auch sehr kleine Quantitäten.

Höchst wahrscheinlich ist in den hellen leuchtenden Funken die Temperatur und jedenfalls ist bei denselben die durch jede Entladung übertragene Menge elektrischer Energie grösser. Wahrscheinlich bildet sich aber aus Kohlenwasserstoffen um so mehr Acetylen, mit je grösseren Geschwindigkeiten die Molecüle sich bewegen und zusammenstossen. In neuerer Zeit hat Berthelot derartige Versuche wiederholt. Er experimentirte mit wenig leuchtenden Entladungen eines Ruhmkorff'schen

[1]) Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 18, S. 201.
[2]) Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 30, S. 431.

Apparates durch Ozonröhren und mit Entladungen der Holtz'schen Influenzelektrisirmaschine. In einer anderen Gruppe von Versuchen schloss er eine dünne Schicht Gas zwischen zwei concentrische dünnwandige Glascylinder ein; die dem Gase abgewendeten Glaswände wurden mit Elektricitätsleitern überzogen (Platin, Zinnfolie, Schwefelsäure) und entgegengesetzt elektrisch geladen. Die entgegengesetzten Ladungen wurden ertheilt: entweder durch die Elektroden eines Ruhmkorff'schen Apparates, die mit den Belegen verbunden waren, die Elektroden einer Holtz'schen Maschine, zwischen deren Conductoren Funken übersprangen, oder die beiden Pole einer galvanischen Batterie von mehreren Elementen, oder endlich durch die Differenzen der Luftelektricität in zwei verschiedenen hohen Schichten der Atmosphäre.

Beistehende Figur 21 giebt eine Vorstellung von einem derartigen Berthelot'schen Apparate[1]).

Fig. 21.



Das eigenthümlich gestaltete Glasrohr, welches die Abbildung zeigt, besteht aus zwei in einander geschmolzenen dünnwandigen Probirgläsern, von denen das Aeussere mit zwei angeschmolzenen Glasröhren versehen ist, die zur Einführung und Entfernung der zu untersuchenden Gase dienen. Das innere oben offene Röhrchen wird mit Schwefelsäure gefüllt und ebenso der Apparat in Schwefelsäure eingestellt. Die beiden von einander isolirten Schwefelsäuremengen werden alsdann mit dem positiven und negativen Pole irgend einer Elektricitätsquelle leitend verbunden und bilden somit gewissermaassen eine Leydener Flasche, deren isolirende Schicht aus den beiden Glaswänden und dem zwischen beiden befindlichen Gase besteht. Sind die Potentialdifferenzen dies- und jenseits der Gasschicht bedeutend und der Gasdruck gering, so sieht man im Dunkeln einzelne, je nach der Grösse dieser Differenz rascher oder minder rasch sich folgende, schwach leuchtende elektrische Entladungen im Gase sich vollziehen.

---

[1]) Genaueres über die Handhabung dieser einfachen Vorrichtung und Beschreibung einiger abweichend construirten Apparate, welche besonderen Zwecken dienen, findet man: Ann. de chim. et de phys. 5. Serie. Bd. 12, S. 453 bis 468.

Bei geringeren Potentialdifferenzen, also z. B. bei Ladungen durch eine Holtz'sche Maschine, Luftelektricität oder eine galvanische Batterie, sind solche Entladungen nicht sichtbar.

Durch diese Art der Einwirkung der Elektricität auf Gase zeigen sich nun chemische Wirkungen, welche zum Theil von denjenigen, welche durch Funken hervorgebracht werden, die durch das Gas hindurchschlagen, nicht unwesentlich verschieden sind.

Befindet sich in einer solchen Röhre, wir wollen sie kurz Ozonröhre nennen, Sauerstoff, so wird ein Theil desselben ozonisirt. Die Ozonisirung erreicht nach einiger Zeit eine Grenze und es bildet sich ein Gleichgewichtszustand. Die Ozonisirung ist um so schwächer, die Grenze liegt um so tiefer, je geringer die angewendeten Potentialdifferenzen sind. Wird jedoch die Potentialdifferenz so gross, dass man hellleuchtende Funken von hoher Temperatur erhält, so wird das gebildete Ozon zum Theil wieder zerstört.

Nach Houzeau's [1]) Angaben soll die Ozonbildung an der negativen Elektrode bedeutend stärker sein, als an der positiven. Berthelot glaubt dieser Behauptung auf Grund seiner neueren Versuche widersprechen zu müssen.

Mit Hülfe der gewöhnlichen Ozonröhren konnte diese Frage allerdings nicht entschieden werden. Berthelot [2]) construirte zu dem Zwecke einen besonderen Apparat. Er versah nämlich zwei Glasröhren innen und aussen mit Platinbelegungen und verschloss die Röhren, nachdem sie mit Sauerstoff gefüllt worden waren. Die inneren Belege verband er mit den beiden Conductoren einer Holtz'schen Influenzelektrisirmaschine und liess zwischen den Conductorkugeln selbst fortwährend Funken überschlagen. Die äusseren Belege der beiden so construirten Condensatoren leitete er zur Erde ab. Nach einiger Zeit fand sich in beiden Röhren nahezu gleichviel Ozon (8 bis 8,5 Proc. des vorhandenen Sauerstoffes), auch wurde selbst bei langandauernder Einwirkung dieser Grenzwerth nicht überschritten, wenn das gebildete Ozon nicht durch absorbirende Mittel (arsenige Säure) entfernt wurde [3]).

Auch hier zeigte sich also eine Art von Dissociationsgleichgewicht, dem der Process zustrebt, solange die Dissociationsproducte nicht der Einwirkung der übrigen Molecüle entzogen werden, welches darauf hindeutet, dass beide entgegengesetzte Processe, Ozonisirung und Desozonisirung, gleichzeitig stattfinden.

Darf man sich der Ansicht anschliessen, dass die Ozonmolecüle aus drei Sauerstoffatomen bestehen, so würde der Vorgang der Ozonisirung sich dahin erklären, dass durch die Steigerung der Intensität der Zu-

---

[1]) Comptes rendus Bd. 70, S. 1286.

[2]) Berthelot, Ann. de chim. et de phys. 5. Serie. Bd. 12, S. 447.

[3]) Damit dürfte gleichzeitig die Ansicht widerlegt sein, dass Ozon mit negativer Elektricität geladener Sauerstoff sei, welche unserer Erklärung der elektrisch-chemischen Erscheinungen in Gasen aus der kinetischen Gastheorie widersprechen würde.

sammenstösse beim Elektrisiren des Sauerstoffs die inactiven Molecüle O_2 in einzelne Atome O gespalten werden. Die einzelnen Atome vereinigen sich zum weitaus grössten Theil sofort wieder mit anderen einzelnen Atomen zu O_2, ein Theil derselben jedoch vereinigt sich mit ungespaltenen Sauerstoffmolecülen zu einem Molecül von der Form O_3. Diese Molecüle besitzen jedoch geringere Stabilität, als die Molecüle von der Form O_2, die Ozonmolecüle geben daher leichter das eine Atom O wieder ab und zeigen daher eine grössere Fähigkeit oxydirend zu wirken, als gewöhnlicher Sauerstoff. — Dieser Auffassung des Ozonisirungsvorganges, welche sich unmittelbar aus den Grundlagen der kinetischen Gastheorie ergiebt, widerspricht keine der bekannten Eigenschaften des Ozons, hingegen scheinen mehrere verwandte Processe dieselbe zu bestätigen.

Die Thatsache, dass bei höheren Temperaturen die Grenze der Ozonisirung durch gleich grosse elektrische Potentialdifferenzen herabsinkt, und dass Erwärmung auf ozonisirten Sauerstoff desozonisirend einwirkt, erklärt sich leicht dadurch, dass wenn die Moleculargeschwindigkeit sämmtlicher Molecüle, nicht nur der in der Nähe der Elektroden befindlichen zunimmt, die vorhandenen oder gebildeten Molecüle von der Form O_3 nicht bestehen können, sondern bei den meisten Zusammenstössen zerfallen und zur Neubildung von Molecülen von der Form O_2 Anlass geben.

Dafür, dass in der That in einem elektrisirten Gase einzelne Atome als gespaltene Molecüle isolirt vorkommen, spricht der Umstand, dass selbst sonst sehr indifferente Gase, wie Wasserstoff und Stickstoff, unter der Einwirkung elektrischer Ladungen die Fähigkeit erlangen Verbindungen einzugehen, welche sie sonst nur im status nascens haben [1]).

Nach den Beobachtungen Chabrier's [2]) soll z. B. das in Ozonröhren behandelte Wasserstoffgas die Eigenschaft besitzen, frisches und feuchtes Silberoxyd zu reduciren.

Berthelot [3]) hat ferner eine Reihe von Versuchen angestellt, welche deutlich beweisen, dass elektrisirter Wasserstoff und Stickstoff von organischen Substanzen absorbirt werden.

Ein Gramm Benzol ist z. B. im Stande, 4 bis 5 cbcm Stickstoff zu absorbiren, mit dem es in eine solche Ozonröhre eingeschlossen und der Einwirkung elektrischer (schwachleuchtender) Entladung ausgesetzt war. Hierbei entsteht eine harzartige Verbindung, welche beim Erhitzen Ammoniak liefert. Aehnliche Producte erhält man, wenn man Terpentinöl, Sumpfgas, Acetylen der Einwirkung elektrisirten Stickstoffs in gleicher

---

[1]) Jedenfalls rührt die grosse chemische Energie, welche Substanzen im status nascens haben, ebenfalls davon her, dass in diesem Zustande Atome und nicht aus solchen Atomen zusammengesetzte Molecüle austreten.

[2]) Chabrier, Comptes rendus Bd. 75, S. 484.

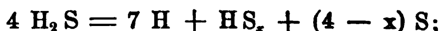
[3]) Berthelot, Ann. d. chim. et d. phys. 5. Serie. Bd. 10, S. 51. Berthelot hat auch darauf aufmerksam gemacht, dass auf Grundlage dieser Beobachtungen die atmosphärische Elektricität eine Bedeutung für Agriculturchemie und Pflanzenphysiologie erlangt, die eine genaue Untersuchung ihres Einflusses sehr lohnend erscheinen lässt.

Weise aussetzt; selbst feuchtes Filtrirpapier, Dextrinlösungen erlangen unter diesen Umständen die Fähigkeit Stickstoff zu binden.

Der Einfluss der hohen Temperatur fehlt bei diesen Versuchen mit geringeren Potentialdifferenzen, deshalb sind die chemischen Wirkungen hier auch schwächer. Sehr deutlich zeigt dies z. B. das Verhalten des Acetylens, welches unter dem Einflusse der Funkenentladungen mit Stickstoff Cyanwasserstoff liefert. Ebenso bilden sich auf diese Weise aus Stickstoff und Wasserstoff kaum Spuren von Ammoniak, welches bekanntlich in merklichen Quantitäten unter dem Einflusse elektrischer Funken gebildet wird, ebenso entsteht durch dunkle Entladungen keine Salpetersäure oder salpetrige Säure. Kohle mit Wasserstoff giebt bei Anwendung geringer Potentialdifferenzen keine Spur eines Kohlenwasserstoffs.

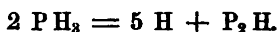
Unter dem Einflusse solcher dunklen Entladungen absorbirt ferner Benzol bis zum 250fachen seines Volumens Wasserstoff (1,9 Aequivalente) und bildet condensirte Verbindungen von der Form $(C_6 H_8)_n$. Erheblich geringere Mengen Wasserstoff werden von Terpentinöl (2,5 Vol.) und Acetylen ($^1/_5$ Vol.) absorbirt. Kohlenoxyd und Wasserstoff geben, wenn sie in Ozonröhren elektrisirt werden, wie schon P. und A. Thenard und fast gleichzeitig Brodie gezeigt haben, eine feste Verbindung, welche eine Zusammensetzung nach der Formel $(C_4 H_6 O_3)_n$ vermuthen lässt.

Berthelot hat auch die chemischen Veränderungen untersucht, welche eine Anzahl binärer Verbindungen bei ihrer Behandlung in Ozonröhren erfahren. Stickoxydul zersetzt sich in Stickstoff und Sauerstoff; Stickoxyd giebt Stickoxydul, Stickstoff und Sauerstoff; Schwefelwasserstoff zerfiel nach der Formel:



$$4\,H_2S = 7\,H + HS_x + (4 - x)\,S;$$

ähnlich verhält sich Selenwasserstoff. Phosphorwasserstoff veränderte sich nach dem Schema:



$$2\,PH_3 = 5\,H + P_2H.$$

Verwendet man schwefelige Säure, so zerfällt ein Zehntel der Substanz in Sauerstoff und Schwefel, und gleichzeitig bildet sich Ueberschwefelsäureanhydrid $(S_2 O_7)$; Cyan giebt Paracyan; Kohlenoxyd giebt das von Brodie entdeckte Kohlensuboxyd und Kohlensäure. Die meisten Kohlenwasserstoffe liefern Wasserstoff und Acetylen u. s. f. [1]).

Man bemerkt sofort, dass die hier angeführten Vorgänge, welche stets eine doppelte chemische Wirkung der Elektrisirung erkennen lassen, nämlich eine zersetzende und eine verbindende, sich leicht auf dieselbe Weise aus den Grundlagen der kinetischen Gastheorie verstehen lassen, welche uns schon bei der Erklärung des Ozonisirungsprocesses gute Dienste geleistet hat. Es soll dies blos an einem der hier angeführten Beispiele gezeigt werden; wir wollen das Verhalten des Stickoxydes

---

[1]) Genaueres sehe man: Ann. d. chim. et d. phys. 5. Serie. Bd. X, S. 71 bis 75, und Compt. rend. Bd. 86, S. 277 bis 279.

wählen. Erhalten Stickoxydmolecüle unter Einwirkung entgegengesetzter elektrischer Ladungen höhere Moleculargeschwindigkeiten, so zerfallen diese beim Zusammenstosse entweder in die stabileren Stickoxydulmolecüle und Sauerstoffatome oder auch sofort in Stickstoffatome und Sauerstoffatome; durch Zusammenstösse dieser entsteht unter geeigneten Umständen aus denselben: zum Theil Stickoxyd (NO) aufs Neue, zum Theil Stickoxydul (N_2O), ferner bilden sich Stickstoffmolecüle (N_2) und Sauerstoffmolecüle (O_2), wohl auch Ozonmolecüle (O_3). Es wird sich schliesslich zwischen diesen Substanzen in der Ozonröhre ein von der Temperatur und der wirksamen elektrischen Potentialdifferenz abhängiges Dissociationsgleichgewicht herstellen; der Eintritt eines solchen kinetischen Gleichgewichtszustandes kann unter Umständen ziemlich lange Zeit in Anspruch nehmen. Dies aber stimmt mit den beobachteten Thatsachen vollkommen überein.

Mit abnehmender Potentialdifferenz vermindert sich vorzugsweise die Quantität der Zersetzungsproducte, jedoch ist nicht ausgeschlossen, dass auch die Qualität sich ändert, da es nur bei heftigen Anstössen gelingen wird, gewisse sehr stabile Molecüle zu zertrümmern, und andererseits wird es nur bei sehr starker elektrischer Anziehung möglich sein, manche entgegengesetzt geladenen Molecüle, welche geringe Affinitäten haben, zu einer dauernden Vereinigung zu veranlassen; diese energischen Wirkungen werden aber nur dann mit solcher Häufigkeit eintreten können, dass ihr Einfluss merklich wird, wenn die Substanzen grösseren Potentialdifferenzen ausgesetzt worden sind.

Berthelot hat Spuren der Bildung von Ozon, der Absorption von Stickstoff und Wasserstoff durch organische Substanzen noch nachweisen können, als er die Belegungen einer solchen Ozonröhre mit den beiden Polen einer Batterie von fünf Leclanché'schen Elementen verband. Phosphorwasserstoff, Cyan, Acetylen, Aether wurden jedoch bei Anwendung so geringer Potentialdifferenzen nicht verändert.

D. Die Explosivkörper[1]).

1. Allgemeines über explosive Substanzen.

Mit dem Namen Explosivkörper bezeichnet man alle solche Substanzen oder Gemische, welche verhältnissmässig grosse Mengen potentieller Energie der Affinität, die leicht ausgelöst und in calorische Energie verwandelt werden können, in sich schliessen.

[1]) Die Behandlung der Elektrolyse könnte auch an dieser Stelle im Anschluss an die Dissociationserscheinungen sehr gut eingereiht werden, da jedoch der Zusammenhang dieses Gebietes mit dem der Elektricitätslehre ein noch innigerer ist, so ziehen wir vor, dieses Capitel an den Schluss des letztgenannten Abschnittes zu stellen.

Um die Wirksamkeit einer solchen Substanz beurtheilen zu können, muss man folgende Daten für dieselbe ermitteln:

1. die chemische Zusammensetzung und den Zustand des Explosivkörpers;

2. die chemische Zusammensetzung und den Zustand der durch die Explosion gebildeten Producte;

3. die bei dem Uebergang aus dem ersten in den zweiten Zustand freiwerdende Wärmemenge.

Die Wirkung wird um so grösser sein, je mehr Wärme bei dem chemischen Processe, welcher sich bei der Explosion vollzieht, entwickelt wird, und je grösser das Volumen der gebildeten Producte im Vergleich mit dem Raume ist, welchen die Substanz vor der Explosion einnimmt. Berthelot benutzt daher das Product aus der durch ein Kilogramm Substanz entwickelten Wärmemenge und dem Volumen der bei der Explosion gebildeten Gase als Maassstab für die Vergleichung verschiedener Substanzen.

Von Einfluss ist auch die Zeit, während welcher sich die chemische Reaction vollzieht; solche Materialien, bei welchen der Process sehr rasch verläuft, zeichnen sich gewöhnlich besonders dadurch aus, dass sie ungemein heftige zerstörende Wirkungen in ihrer nächsten Umgebung ausüben, sie werden von den Artilleristen und Technikern „brisante" Explosivkörper genannt.

Wäre man im Stande, in allen Fällen die chemische Formel genau anzugeben, nach der die Reaction während der Explosion verläuft, so würde man auch genau die entwickelte Wärmemenge bestimmen können. Meist ist dies jedoch nur angenähert möglich, weil wir die Producte der Reaction erst zu einer Zeit zu untersuchen im Stande sind, zu welcher die explosive Wirkung längst beendet ist. — Noch schwieriger ist es meistentheils, die Temperatur des gebildeten Gases und das Gesetz zu bestimmen, welches Temperatur und Druck mit einander verbindet. Wäre diese Beziehung bekannt, so könnte man den Druck der Explosionsproducte in einem geschlossenen Raume und die Druckänderung in einem Gefässe mit variabelem Volumen berechnen, wie dies z. B. bei einem Geschütze, bei einer Handfeuerwaffe oder bei der Thätigkeit des Explosivkörpers in einer Mine der Fall ist.

Die Rechnung wäre leicht auszuführen, wenn man ohne Weiteres annehmen dürfte, dass die Gase auch bei den enormen Drucken und Temperaturen, denen sie in einem Geschütze ausgesetzt sind, dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze Folge leisteten, und wenn man berechtigt wäre vorauszusetzen, dass die specifische Wärme constant bliebe.

Wären diese Annahmen zulässig, so brauchte man nur die entwickelte Wärmemenge durch die mittlere specifische Wärme der Explosionsproducte zu dividiren und erhielte sofort die Temperatur derselben; aus Temperatur und Volumen könnte man dann sofort den Druck ermitteln.

Man ist jedoch nicht berechtigt anzunehmen, dass die Gase bei Drucken von vielen tausend Atmosphären, wie solche in Geschützrohren und Sprenglöchern häufig vorkommen, auch nur angenähert dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase folgen. Es sind nicht die mindesten Erfahrungen bekannt, welche uns zu solch einer Voraussetzung berechtigten, viele Thatsachen jedoch, welche uns auf das Gegentheil hinweisen. Auch die specifischen Wärmen der besonders hier in Frage kommenden Gase und festen Körper zeigen schon innerhalb der Grenzen, innerhalb deren wir geordnete messende Versuche anzustellen im Stande sind, erhebliche Abhängigkeit von Druck und Temperatur. — Die Artilleristen haben in der That auch Drucke in den Geschützen gemessen, welche beinahe das Doppelte von den Drucken sind, die man auf dem Wege der Rechnung erhält, wenn man die Gesetze und Constanten als gültig annimmt, von welchen die Zustandsänderung der Gase unter den gewöhnlichen Verhältnissen abhängt.

Eine weitere Complication, welche unzweifelhaft die Uebersichtlichkeit des Vorganges und zumal die Möglichkeit, die Wirkung eines Explosivkörpers vorauszusehen, sehr erschwert, liegt in den Dissociationserscheinungen, welche jedenfalls bei den hohen Temperaturen auftreten, um die es sich während der Explosionen handelt. — Die bei den Reactionen entwickelten Producte messen und untersuchen wir später bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck, höchst wahrscheinlich sind jedoch im Momente der Entzündung und während der Thätigkeit der explosiblen Substanz diese Producte durchaus nicht alle vorhanden, da wahrscheinlich ein sehr grosser Theil derselben bei der hohen Temperatur in einfachere Körper zerfällt. In Folge dieses Umstandes wird die während der Explosion thätige Wärmemenge geringer sein als die, welche man theoretisch aus den Bildungswärmen des Anfangszustandes und dem der Endproducte der Reaction bestimmt. Die Rolle, welche der Dissociation in dem Verlaufe des Processes zugewiesen ist, wird eine ganz ähnliche sein wie die, welche die Dissociation schon in den Flammen gespielt hat [1]. — Anfänglich wird Temperatur und Druck, wegen des theilweisen Zerfallens der Verbindungen in einfachere Substanzen, nicht ganz so hoch steigen, als dies der Fall sein würde, wenn derartige Vorgänge nicht stattfänden; während der Abkühlung und Expansion der gebildeten Producte wird jedoch der in den zerfallenen Verbindungen aufgespeicherte Vorrath von potentieller Energie der Affinität allmälig consumirt und dadurch einige Zeit hindurch Druck und Temperatur angenähert auf dem anfänglich erreichten Maximum erhalten bleiben. Einen ganz gleichen Einfluss würde man auch bemerken, wenn anfänglich die Producte der Explosion, welche späterhin fest oder flüssig werden, im gasförmigen oder flüssigen Zustande vorhanden wären und allmälig in Folge der Ab-

---

[1]) Man vergleiche Bd. 2. II. C. 9. S. 415.

kühlung ihre Wärme abgeben, während sie in den stabileren Aggregatzustand übergehen [1]).

Die Einwirkung der Dissociation wird übrigens möglicher Weise nicht so sehr bedeutend sein, weil bei den Vorgängen, um die es sich im vorliegenden Falle handelt, nicht nur die Temperatur, sondern auch der Druck ungemein hohe Werthe annimmt; diese beiden Grössen wirken aber in entgegengesetztem Sinne ein, die zunehmende Temperatur befördert die Dissociation, der steigende Druck vermindert dieselbe. Eine Vergrösserung der Temperatur bewirkt aber auch eine Steigerung des Druckes. Die beiden Einflüsse werden sich daher ganz oder zum Theil gegenseitig compensiren [2]).

Könnte man die Beschaffenheit der gebildeten Producte unmittelbar nach Vollendung der beabsichtigten Wirkung des Explosivkörpers (z. B. unmittelbar nachdem das Geschoss die Mündung des Rohres verlassen hat) bestimmen, so brauchte man, um den geleisteten Effect zu bestimmen, auf eine etwa vorhanden gewesene theilweise Dissociation zumal der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff keine Rücksicht zu nehmen, da die mitgetheilte Energie nur vom Anfangs- und Endzustande, nicht aber von den Zwischenzuständen abhängt.

Leider sind wir jedoch kaum im Stande, die Producte des Processes in diesem Zustande zu untersuchen, sondern es kann dies stets erst geschehen, nachdem sie ihre lebendige Kraft verloren und Temperatur und Druck der Umgebung angenommen haben.

Da man, wie aus dem Vorhergehenden zur Genüge hervorgeht, nicht im Stande ist, den Verlauf von Temperatur und Druck während der Zeit, welche die Explosion zu ihrer Vollendung beansprucht, auf theoretischem Wege aus gewissen einzelnen Daten abzuleiten, die auf experimentellem Wege gefunden worden sind, so ist man genöthigt, die Grössen, die sich irgendwie dazu eignen, zu messen und die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Grössen durch empirische Formeln zur Darstellung zu bringen, und man muss versuchen, alsdann mit deren Hülfe die Frage in jedem einzelnen Falle, den die Praxis bietet, zu beantworten.

Immerhin werden die Grundsätze der mechanischen Wärmetheorie auch hier die nöthige Anleitung geben, da man es bei allen hier in Frage kommenden Problemen mit Umsetzung potentieller Energie chemischer

---

1) Man vergleiche z. B. die Experimente von Noble und Abel, beschrieben in: Researches on Explosives. — Fired Gunpowder, Phil. Transact. Bd. 165 (1875) S. 93. — Bunsen glaubt, dass die festen Producte der Pulververbrennung bei 3000 Grad selbst bei Atmosphärendruck noch flüssig sind.

2) Ueber die Bedeutung des Einflusses der Dissociation auf Druck und Temperatur und über die Aenderung beider Grössen während der Thätigkeit des Explosivkörpers sind zumal Berthelot (Ann. d. chim. et d. phys. 4. Serie, S. 227 u. 5. Serie, S. 153) und Noble und Abel (Phil. Transact. Bd. 165 [1875] S. 94) wesentlich verschiedener Ansicht. Ersterer vertritt im Wesentlichen die oben vertretene Meinung, die Letzteren glauben, dass wenn wirklich Dissociation einträte, dieselbe in ihrer Wirkung nicht merklich sein könne.

Affinität in Wärme und mit Verwandlung von Wärme in kinetische Energie und Deformationsarbeit zu thun hat.

Zunächst behandeln wir den wichtigsten von allen Explosivkörpern, das Schiesspulver, und gehen dann erst später kurz auf die Nitrokörper ein, welche explosive Eigenschaften zeigen.

2. Ueber die Bestandtheile und die Zersetzung des Schiesspulvers.

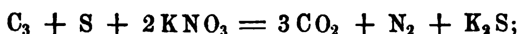
Die als normal betrachtete Zusammensetzung der meisten Schiesspulver entspricht nach R. Bunsen und L. Schischkoff[1]) sehr nahe einem Gemenge von: 2 Atomen Salpeter, 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Kohle. Dies würde folgende procentische Verhältnisse der Bestandtheile ergeben:

$$KNO_3 = 74{,}8 \text{ Proc.}$$
$$S = 11{,}8 \text{ „}$$
$$C = 13{,}3 \text{ „}$$

In Wirklichkeit sind die Zusammensetzungen zum Theil etwas abweichend, wie nachstehende Tabelle zeigt[2]):

	Jagdpulver nach Bunsen und Schischkoff	Cylindrisches (Pebble) Pulver aus Waltham-Abbey	Grobkörniges Büchsenpulver aus Waltham-Abbey	Spanisches sphärisches (Pebble) Pulver	Oesterreichisches Geschützpulver nach Károlyi	Oesterreichisches Gewehrpulver nach Károlyi
KNO_3	80,0	74,7	75,0	75,3	73,8	77,1
S	9,8	10,1	10,3	12,4	12,8	8,6
Kohle: C	7,7	12,1	10,9	8,7	10,9	11,8
Kohle: H	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Kohle: O	3,1	1,5	2,0	1,7	1,8	1,8
Kohle: Asche	Spuren	0,2	0,2	0,6	0,3	0,3
Kohle	11,2	14,2	13,5	11,4	13,4	14,3
H_2O	—	1,0	1,1	0,7	—	—

Die obige Zusammensetzung, welche Bunsen und Schischkoff angenommen haben, entspricht einer Reaction während der Explosion nach der Formel:



$$C_3 + S + 2KNO_3 = 3CO_2 + N_2 + K_2S;$$

doch wird dieser Verlauf durch die Ergebnisse der Analyse der Explosionsproducte nur sehr unvollkommen bestätigt.

[1]) Bunsen und Schischkoff, Chemische Theorie des Schiesspulvers. Pogg. Ann. Bd. 92, S. 321.

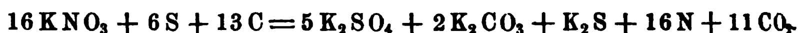
[2]) Untergeordnete zufällige Beimengungen sind unberücksichtigt gelassen worden.

Dieser Verlauf würde folgenden entwickelten Wärmemengen und nebenstehend entwickelten Gasmengen (bezogen auf 0° und 760 mm) entsprechen:

270 kg Pulver würden liefern: 199 200 Calorien [1]),
also 1 kg Pulver „ „ 738 Calorien,

und die entwickelten Gase würden ein Volumen von 331 Liter ausfüllen.

Berthelot hat geglaubt, die Zusammensetzung und den in Wirklichkeit stattfindenden Zersetzungsprocess bei der Explosion des Pulvers durch folgendes Schema zur Darstellung bringen zu können:



$$16\,KNO_3 + 6\,S + 13\,C = 5\,K_2SO_4 + 2\,K_2CO_3 + K_2S + 16\,N + 11\,CO_2.$$

Nach dieser Formel würde

1 kg Pulver 981 Calorien

entwickeln, und gleichzeitig würden diese Pulvermengen 225 Liter (bezogen auf 0° und 760 mm) Gas liefern.

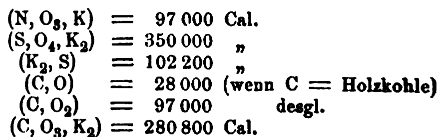
Dies entspricht folgendem procentischen Zusammensetzungsverhältniss der durch Entzündung des Pulvers gebildeten Producte:

	Berechnet nach Bunsen	Berechnet nach Berthelot	Gefunden von Abel u. Noble
K_2SO_4	—	45	10
K_2CO_3	—	7	32
K_2S	40,7	10	10
N	10,4	12	11
CO_2	48,9	26	27
CO	—	—	6
$K_2S_2O_3$	—	—	4
	100	100	100

Die Berthelot'schen Zahlen entsprechen, wie ein Vergleich mit den im Nachstehenden mitgetheilten Ziffern zeigt, den thatsächlich beobachteten Verhältnissen zwar wesentlich besser als die Bunsen'schen, je-

---

1) Hierbei sind nach Berthelot folgende Zahlwerthe für die Wärmetönungen benutzt:



(N, O_3, K) = 97 000 Cal.
(S, O_4, K_2) = 350 000 „
(K_2, S) = 102 200 „
(C, O) = 28 000 (wenn C = Holzkohle)
(C, O_2) = 97 000 desgl.
(C, O_3, K_2) = 280 800 Cal.

Ann. d. chim. et d. phys. 5. Serie. Bd. 9, S. 149.

doch sind auch in diesem Falle die Differenzen noch gross genug, um erkennen zu lassen, dass die Vorgänge bei der Explosion des Schiesspulvers viel zu complicirte sind, als dass sich dieselben durch eine so einfache Formel zum Ausdruck bringen liessen.

Besonders beachtlich aber ist der Umstand, dass sich die Zersetzungsproducte eines und desselben Pulvers wesentlich ändern, je nach dem Drucke und somit auch nach der Temperatur,' welche durch die Explosion erzeugt wird. Aus den Beobachtungen, welche man erhält, wenn Pulver frei bei Atmosphärendruck verbrennt, kann man somit nicht mit Sicherheit auf die Verbrennungsproducte schliessen, welche gebildet werden, wenn die Explosion des Pulvers in einem vollkommen abgeschlossenen und abgeschlossen bleibenden Raume, oder wenn sie in einem durch die Bewegung des Geschosses veränderlichen Raume stattfindet und gleichzeitig ein Theil der erzeugten Wärme dazu dient, die Reibung des Geschosses an den Geschützwandungen zu überwinden und demselben eine erhebliche lebendige Kraft zu ertheilen [1]). Wahrscheinlich ist jedoch der Unterschied zwischen dem Falle, dass eine Explosion in einem vollkommen geschlossenen Raume geschieht, und zwischen dem, dass dieselbe im Laufe eines Geschützes geschieht, nicht sehr gross, da die Versuche des *Committee on Explosive Substances,* welche besonders von Boxer und Noble [2]) angestellt worden sind und neuere Untersuchungen von Noble und Abel [3]) gezeigt haben, dass der grösste Theil der Reaction sich bereits vollzogen hat, ehe das Geschoss einen erheblichen Theil des Weges im Geschützrohre zurückgelegt hat.

Es scheint die Geschwindigkeit, mit der sich die Reaction vollzieht, das ausschlaggebende Moment zu sein, welches den Verlauf der Zersetzung des Pulvers vorzugsweise beeinflusst; diese hängt aber, wie man weiss, minder von den geringen Differenzen in der Zusammensetzung, als vielmehr vom Drucke und von der physikalischen Beschaffenheit: Grösse der Pulverkörner, Dichte, Härte und Gestalt derselben ab [4]).

Die definitive Lösung des Problemes, den Verlauf des chemischen Vorganges bei der Explosion von Pulver theoretisch darzustellen, scheint noch nicht sehr nahe bevorzustehen, da bei der Gefährlichkeit der Experimente, welche für eine solche Theorie die Grundlage zu liefern hätten, sich sorgfältigen Messungen fast unübersteigliche Hindernisse in den Weg stellen.

Wir lassen im Nachstehenden eine kurze Uebersicht über die Producte der Verbrennung des Pulvers folgen, welche von verschiedenen Beobachtern unter verschiedenen Umständen gefunden worden sind.

---

[1]) Dies beweisen besonders Versuche von Vignotti, De l'analyse des produits de la combustion de la poudre, Paris 1861; von Craig, Dingler's Journal Bd. 161, S. 462; von Fedorow, Zeitschrift für Chemie Bd. 12, S. 12. — [2]) Noble, Proceedings of Royal Institution Bd. 6, S. 262; Dingler's Journal B. 202, S. 344. — [3]) Noble und Abel, Philosophical Transactions Bd. 165 (1875), S. 49 bis 155. — [4]) Man sehe z. B. Noble und Abel in der hier mehrfach benutzten Abhandlung: Researches on Explosives. — Fired Gunpowder in: Philosophical Transactions Bd. 165 (1875) S. 85.

Name der Experimentatoren		Bunsen und Schischkoff	Fedorow	
Zusammensetzung des Pulvers	KNO_3	0,790	0,742	
	S	0,098	0,099	
	Kohle C	0,077	0,108	
	Kohle H	0,004	0,004	
	Kohle O	0,031	0,034	
	H_2O	—	0,012	
Name des Pulvers		Jagdpulver	Russisches Militärgewehr[...]	
Art der Entzündung		Unter Atmosphärendruck	Blindgeladenes Geschütz	Kanonen[...] mit 3 Pfd. [...]
Resultate der Explosion bezogen auf 1 kg Pulver: feste Producte (Rückstand)	Gesammtgewicht d. festen Bestandtheile	0,672 kg	0,943 kg	0,903
	K_2CO_3	0,126 „	0,234 „	0,370
	K_2SO_3	0,033 „	0,165 „	0,008
	K_2SO_4	0,423 „	0,482 „	0,150
	K_2S	0,021 „	0,001 „	0,382
	KCNS	0,003 „	0,005 „	0,003
	KNO_3	0,037 „	0,058 „	—
	$(NH_4)_2CO_3$	0,029 „	—	—
gasförmige Bestandtheile	Gesammtgewicht der gasförmigen Producte	0,313 kg	—	—
	CO_2	0,201 „ = 101,7 l	nicht untersucht	nicht untersucht
	CO	0,009 „ = 7,5 „		
	SH_2	0,002 „ = 1,2 „		
	CH_4	—		
	H	0,0002 „ = 2,3 „		
	O	0,001 „ = 1,0 „		
	N	0,100 „ = 79,4 „		
	Gesammtvolumen	193 l		

Noble und Abel

0,747
0,101
0,121
0,004
0,015
0,010

Cylindrisches (Pebble) Pulver aus Waltham-Abbey für Marinegeschütze

Explosion in einem geschlossenen Gefässe, die Ladung füllte Procent des Hohlraumes:

10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
,561 kg	0,560 kg	0,557 kg	0,570 kg	0,552 kg	0,564 kg	0,573 kg	0,570 kg	0,573 kg
,312 „	0,322 „	0,331 „	0,315 „	0,310 „	0,325 „	0,288 „	0,335 „	0,368 „
,116 „	0,021 „	0,024 „	0,082 „	0,034 „	0,056 „	0,185 „	0,118 „	0,076 „
,084 „	0,077 „	0,070 „	0,075 „	0,066 „	0,076 „	0,073 „	0,059 „	0,052 „
,042 „	0,101 „	0,092 „	0,055 „	0,106 „	0,065 „	0,013 „	0,022 „	0,022 „
,001 „	0,003 „	0,001 „	0,001 „	0,001 „	0,002 „	0,002 „	0,003 „	0,003 „
,003 „	—	—	0,001 „	0,001 „	0,002 „	0,001 „	0,002 „	0,002 „
,001 „	0,001 „	0,001 „	0,001 „	—	—	—	0,001 „	0,001 „
,439 kg	0,440 kg	0,443 kg	0,430 kg	0,448 kg	0,436 kg	0,427 kg	0,430 kg	0,427 kg
,258 „	0,252 „	0,262 „	0,265 „	0,277 „	0,268 „	0,263 „	0,272 „	0,271 „
,052 „	0,058 „	0,055 „	0,048 „	0,047 „	0,047 „	0,042 „	0,040 „	0,036 „
,013 „	0,018 „	0,013 „	0,007 „	0,008 „	0,009 „	0,013 „	0,008 „	0,009 „
—	—	—	0,001 „	0,001 „	0,001 „	0,001 „	0,001 „	0,001 „
,001 „	0,001 „	0,001 „	0,001 „	0,001 „	0,001 „	0,001 „	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
,115 „	0,112 „	0,112 „	0,110 „	0,114 „	0,110 „	0,108 „	0,109 „	0,109 „
281 *l*	285 *l*	283 *l*	279 *l*	282 *l*	275 *l*	268 *l*	269 *l*	266 *l*

Besonders die Versuche von Fedorow zeigen die Unterschiede recht deutlich, freilich konnten sich dessen Resultate naturgemäss lediglich auf den festen Rückstand erstrecken.

Man bemerkt in den festen Verbrennungsproducten zunächst eine Zunahme des Rückstandes an kohlensaurem Kalium und eine Abnahme des Gehaltes an Schwefelkalium bei zunehmender Temperatur und Druck im Explosionsraume, eine Beobachtung, die auch durch die Versuche von Noble und Abel bestätigt worden sind, die sich vorzugsweise auf verschiedenen Druck, hingegen wahrscheinlich auf geringere Temperaturdifferenzen beziehen. Die bedeutende Abnahme des Gehaltes des festen Rückstandes an schwefelsaurem Kalium, welche Fedorow beobachtet hat, sind durch die englischen Untersuchungen nicht bestätigt worden.

Die letztgenannte Versuchsreihe deutet jedoch auf eine erhebliche Zunahme des Kohlensäuregehaltes bei wachsendem Drucke während der Explosion und eine gleichzeitige Abnahme des Kohlenoxydgehaltes hin, woraus man auf eine vollkommenere Verbrennung schliessen kann, wenn der Druck und vielleicht auch die Temperatur zunehmen. Auch der Gehalt an Schwefelwasserstoff und das Gesammtgasvolumen, welches gebildet worden ist, lassen eine geringe Abnahme bei zunehmendem Drucke erkennen, während die Menge des entwickelten Stickstoffes, wie zu erwarten war, fast ungeändert bleibt [1]).

Dass bei den Versuchen von Bunsen so wesentlich verschiedene Resultate erhalten worden sind, dürfte ausser in der etwas verschiedenen Beschaffenheit des verwendeten Pulvers, darin seine Ursache haben, dass bei Bunsen's Methode das Pulver in Gegenwart von Sauerstoff der Luft verbrannte. Zumal der auffällig geringe Gehalt der Verbrennungsproducte an Kohlenoxydgas dürfte darin seine ausreichende Erklärung finden.

Sämmtliche Analysen der Producte, welche das nämliche oder ganz ähnlich zusammengesetzte Pulver geliefert haben, lassen ganz ausserordentliche Unterschiede in den wesentlichen Producten: Kohlensaures Kalium, Schwefelsaures Kalium, Schwefelkalium, Unterschwefelsaures Kalium, Kohlensäure und Kohlenoxyd erkennen; auch die mehr accessorischen Beimengungen: Schwefelcyanür, Kohlensaures Ammoniak, Sumpfgas zeigen grosse Differenzen. Dies beweist die Complication und Unfertigkeit der sich vollziehenden Reactionen; aus der Kürze der Zeit ist dieser Mangel an Homogenität vollständig erklärlich.

Es muss übrigens nochmals erwähnt werden, dass man kaum berechtigt sein dürfte, aus der chemischen Beschaffenheit der Verbrennungsproducte nach vollendeter Erkaltung einen zutreffenden Schluss auf die

---

[1]) Beobachtungen über die Beschaffenheit der Pulvergase in verschiedenen Stellen des Geschützrohres bei Bewegung des Geschosses liegen, soviel mir bekannt ist, nicht vor, obgleich es nicht undenkbar wäre, dass man in genügend dickwandigen Geschützrohren durch eingebohrte überaus feine Capillarrohre an verschiedenen Stellen des Laufes Gasproben ausströmen lassen könnte.

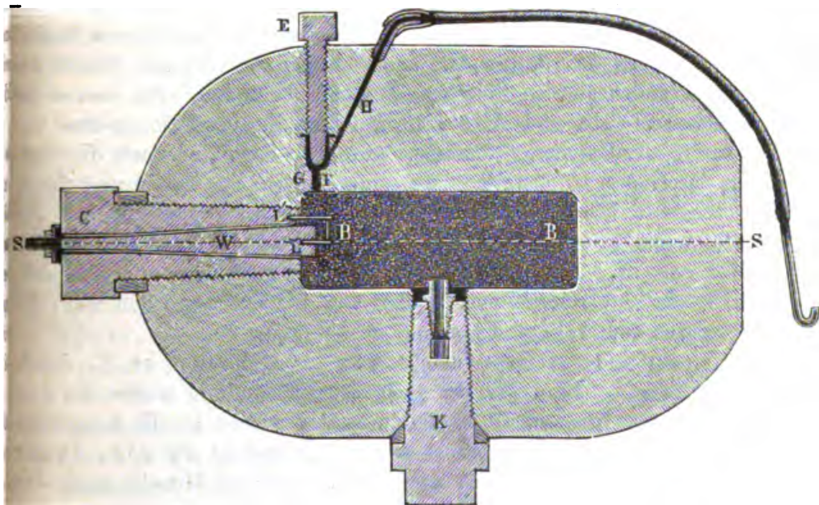
chemische Constitution der Explosionsproducte im Momente der Entzündung und während ihrer Arbeitleistung im Geschützrohre zu ziehen, da die Dissociation, die bei der hohen Temperatur und dem gleichzeitig entgegengesetzt wirkenden Drucke stattfindet, bei verschiedenen Substanzen sehr verschiedene Wirkungen hervorbringen kann. Höchst wahrscheinlich befinden sich aber in diesem kurzen Zeitraume sehr viele Zersetzungsproducte des Pulvers in jenem eigenthümlichen Zustande, den alle Flüssigkeiten jenseits ihrer kritischen Temperatur annehmen.

Kurze Zeit nach der Explosion befinden sich übrigens, wenn die Wärme nicht sehr rasch durch Uebergang in kinetische Energie und Expansion consumirt wird, die späterhin festen Bestandtheile der Verbrennungsproducte in flüssigem Zustande; dies zeigten besonders die Versuche von Noble und Abel, die wir jetzt kurz beschreiben wollen. Bezüglich aller Details bei Anstellung dieser Versuche, sowie bei denen von Bunsen und Schischkoff und denen von Fedorow verweisen wir auf die Originalabhandlungen.

In einem Gefässe, welches aus weichem, aber äusserst zähem Stahle hergestellt war, befand sich ein Hohlraum zur Aufnahme der Ladung, der ungefähr 1 Kilogramm Pulver (bei einem anderen Apparate nur $^1/_2$ Kilogramm) aufzunehmen im Stande war.

Beistehende Figur 23 zeigt die Gestalt und Einrichtung des Apparates. Die Hauptöffnung ist durch einen konischen Schraubenbolzen *C*

Fig. 23.



verschlossen. Durch diesen Bolzen hindurch geht in der Mitte ein durch eine dünne Hartgummischicht isolirter Konus *W*, welcher seine breitere Seite nach innen kehrt und einen Leitungsdraht enthält, der innen in

einen kleinen Drahtträger L endet. Ausserdem trägt der Bolzen C ausserhalb des durch Hartgummi isolirten Theiles W desselben noch einen Drahtträger L'. Zwischen diese Träger wird, ehe man C in den Apparat einsetzt, ein Platindraht gespannt. Ist der Hohlraum B mit der Ladung gefüllt und das Explosionsgefäss vollkommen geschlossen, so entzündet man die Ladung dadurch, dass man den zwischen LL' gespannten Draht durch einen kräftigen galvanischen Strom ins Glühen bringt. Bei E findet sich eine Vorrichtung, um die bei der Verbrennung des Pulvers entwickelten Gase entweichen lassen zu können. Die Oeffnung F wird durch einen sehr gut eingepassten Cylinder, der oben in ein kegelförmiges Ansatzstück G endet, dicht geschlossen. Wird die Schraube E gelüftet, so können die bei der Explosion entstandenen Gase durch das eingesetzte Röhrchen H entweichen und werden durch einen Gummischlauch in einen Gasometer geleitet, welcher mit Einrichtungen versehen ist, die es gestatten, das Volumen des Gases genau zu bestimmen. Bei K befindet sich eine Art Manometer, dessen Einrichtung wir später beschreiben werden; dasselbe dient dazu, den Maximaldruck zu finden, der im Explosionsgefässe vorhanden gewesen ist.

Um bei dem hohen Drucke, der nach der Explosion in dem Apparate herrscht, die Verschlüsse überhaupt wieder öffnen zu können, mussten die Schrauben sämmtlich konisch geschnitten werden, wie dies auch unsere Figur erkennen lässt.

Eine sorgfältige Untersuchung des Inhaltes des Explosionsgefässes nach dessen Oeffnung zeigte zunächst bei den einzelnen Versuchen ein ungemein verschiedenartiges Aeussere. Verschiedene Beobachtungen liessen deutlich erkennen, dass kurze Zeit nach der Entzündung alle Theile des festen Rückstandes sich in flüssigem Zustande befanden. Bei einem der Versuche von Noblé und Abel, in welchem ihr Explosionsgefäss ungefähr zu $^2/_3$ mit Pulver gefüllt war, wurde 30 Secunden nach der Entzündung das Gefäss so gestellt, dass seine Axe (in der Zeichnung durch eine gestrichelte Linie SS angedeutet) einen Winkel von 45° mit der Horizontalen einschloss. Zwei Minuten später wurde diese Axe wieder horizontal gestellt. Bei späterhin folgender Untersuchung ergab sich, dass der Rückstand unter einem Winkel von 45° fest geworden war; die Kanten zeigten sich vollständig scharf ausgebildet.

Bei einem anderen Experimente war der Hohlraum zu $^3/_4$ durch die Ladung erfüllt. Eine Minute nach der Entzündung wurde die Axe rasch um 45° geneigt und 45 Secunden später wieder in die ursprüngliche Lage gebracht. Beim Oeffnen sah man, dass zu der Zeit, zu der man begonnen hatte das Gefäss zu neigen, also eine Minute nach der Explosion, der Rückstand bereits angefangen hatte fest zu werden; es hatte sich zu jener Zeit auf der Oberfläche bereits eine dünne gehärtete Kruste gebildet gehabt, die jedoch bei der Neigung von der darunter befindlichen Flüssigkeit zerbrochen worden war. Der Rückstand lag nämlich mit ebener Oberfläche unter einem Winkel von 45° gegen die

Axe, und die Kruste, durch welche die Flüssigkeit hindurchgeflossen war, stand in horizontaler Lage wie ein dünnes Eisblatt, unter dem das Wasser abgeflossen ist.

Bei einem dritten Versuche endlich war das Gefäss vollständig mit Pulver gefüllt gewesen. Eine Minute nach der Explosion wurde das Gefäss um 45^0 geneigt und hierauf alle 15 Secunden die Stellung des Cylinders geändert. Es zeigte sich, dass nach Verlauf von 60 bis 75 Secunden nach der Entzündung der Rückstand noch vollständig flüssig war. Jede Stellung des Cylinders von da an konnte durch eine Welle an der Oberfläche des Rückstandes nachträglich erkannt werden. Nach 90 Secunden war der Rückstand zähflüssig und 105 Secunden nach der Entzündung fest.

3. Die Theorie des Schiesspulvers nach Bunsen und Schischkoff [1]).

Wenn nach dem, was im Vorhergehenden mitgetheilt worden ist, auch selbst die experimentellen Grundlagen der Theorie von Bunsen und Schischkoff nicht als zutreffend für den eigentlich in den Geschützen sich vollziehenden Vorgang angesehen werden können, so ist immerhin diese Theorie die erste gewesen, welche, gestützt auf wissenschaftliche Grundlagen, der Lösung der Frage näher zu treten versucht hat. Die Auseinandersetzung und Kritik dieser einfachen Theorie kann ausserdem als eine geeignete Vorbereitung auf die complicirteren Betrachtungen angesehen werden, welche später von St. Robert und von Noble und Abel gegeben worden sind.

Bezeichnet man mit w die bei Verbrennung von 1 kg Pulver erzeugte Wärmemenge, mit C die specifische Wärme der gesammten Verbrennungsproducte, so würde $\frac{w}{C}$ die Temperaturerhöhung der Substanz durch die Verbrennung sein, und wenn die Anfangstemperatur gleich Null war, so bedeutet $\frac{w}{C}$ unmittelbar die Flammentemperatur des Pulvers selbst.

Bunsen maass nun die bei Verbrennung einer abgewogenen Pulvermenge entwickelte Wärmemenge direct. Er entzündete zu dem Zwecke das Pulver in einem weiten, hermetisch geschlossenen Glasrohre durch einen galvanisch glühend gemachten Draht. Dieses Glasrohr war in ein Calorimeter eingesetzt und aus der Temperaturerhöhung der Flüssigkeit, des Calorimetergefässes und sämmtlicher im Calorimeter befindlicher Gegenstände [2]), sowie aus dem Wasserwerthe der gesammten erwärmten

[1]) Bunsen u. Schischkoff, Chemische Theorie des Schiesspulvers. Pogg. Ann. Bd. 102, S. 321 bis 353. (1857.)

[2]) Bezüglich der Details des Versuches verweisen wir auf die Originalabhandlung: Pogg. Ann. Bd. 102, S. 344.

Theile konnte man auf die Anzahl der vom Pulver entwickelten Wärmeeinheiten schliessen. Die gefundene Ziffer betrug:

644 Calorien pro 1 Kilogramm Pulver.

Dieselben bedurften noch einer kleinen Correction, da durch den Sauerstoff der im weiten Rohre, in dem die Entzündung vor sich ging, vorhandenen Luft ein Theil der verbrennlichen Producte der Entzündung (CO, H, H_2S) noch weiter verbrannt waren. Die deshalb in Abzug zu bringende Correction betrug 24 Calorien, so dass man schliesslich für w den Werth erhielt:

$$w = 620 \text{ Calorien.}$$

Um die mittlere specifische Wärme der gesammten Verbrennungsproducte zu erhalten, multiplicirten Bunsen und Schischkoff die einzelnen von einem Kilogramm erhaltenen Verbrennungsproducte mit der specifischen Wärme.

Erfolgt die Entzündung und Erwärmung bei constantem Drucke einer Atmosphäre, so wurden bei dieser Multiplication die specifischen Wärmen bei constantem Drucke verwandt; soll die Erwärmung in einem geschlossenen Raume, also bei constantem Volumen erfolgen, so sind die specifischen Wärmen der einzelnen Substanzen bei constantem Volumen zu verwenden. Bunsen findet im ersten Falle die mittlere specifische Wärme:

$$c_p = 0{,}206,$$

im zweiten Falle:

$$c_v = 0{,}185.$$

Daraus berechnet er die Flammentemperatur des in freier Luft verbrennenden Pulvers zu:

$$3000^0 \text{ C.};$$

hingegen ermittelt er die Flammentemperatur für den Fall, dass die Gase in einem geschlossenen Raume entstehen und sich nicht frei ausdehnen können, zu

$$3300^0 \text{ C.}$$

Selbstverständlich sind auch diese Flammentemperaturen lediglich Näherungswerthe, welche thatsächlich nie erreicht werden, da durch Ableitung von Wärme durch die Gefässwände und durch Strahlung in jedem gegebenen Falle eine erhebliche Anzahl von Calorien verloren gehen wird.

Gegen die ganze Art der Rechnung ist aber, abgesehen von der Temperaturerniedrigung durch die Dissociationserscheinungen, welche auch hier nicht ausbleiben werden, der viel erheblichere Einwand gemacht worden, dass man aus den bei Atmosphärendruck und sehr niedriger Temperaturen gemessenen specifischen Wärmen nicht auf die Wärmecapacität der Substanzen in dem Zustande schliessen dürfe, in dem sie sich während und unmittelbar nach der Explosion befinden. — Im Allgemeinen

wächst die specifische Wärme bekanntlich mit der Temperatur, man wird also in obiger Rechnung die Nenner zu klein gewählt haben und auch aus diesem Grunde in Wirklichkeit niedrigere Temperaturen erwarten müssen, als oben durch die Rechnung gefunden worden sind.

Bei der Ermittelung des Druckmaximums, welches das Pulver zu erzeugen im Stande ist, wenn es in einem geschlossenen Raume verbrennt, glaubt Bunsen auf die Tension der Dämpfe des festen Rückstandes verzichten zu können, weil eine an einem Platindraht in die Flamme eines Wasserstoffluftgebläses gebrachte Perle des Pulverrückstandes zwar schmilzt und auch verdampft, aber nicht siedet. Er glaubt aus dieser Beobachtung schliessen zu dürfen, dass der Druck der Dämpfe dieser geschmolzenen Substanzen bei circa 3000° noch nicht eine Atmosphäre erreicht haben könne.

Um den entstehenden Druck selbst bestimmen zu können, setzt die Theorie von Bunsen und Schischkoff weiter voraus, dass die entwickelten Gase unter den während einer Pulverexplosion in einem geschlossenen Raume stattfindenden Temperatur- und Druckverhältnissen dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase noch angenähert Folge leisten. — Gegen die Zulässigkeit dieser Annahme sind bekanntlich in neuester Zeit von Berthelot ernstliche Bedenken geltend gemacht worden, und auch wir glauben, dass diese Voraussetzung von allen Hypothesen, auf denen die Bunsen-Schischkoff'sche Theorie beruht, diejenige ist, welche am wenigsten zulässig erscheint.

Unter Voraussetzung der Giltigkeit des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes findet man den Druck durch folgende Betrachtung. Nimmt man an, nach erfolgter Explosion erfüllen die Verbrennungsproducte gerade den Raum, den vorher die Ladung beanspruchte, so nimmt 1 Kilogramm unverbranntes Pulver den Raum von $\frac{1}{S}$ Liter ein, wenn S das Gewicht von 1 Liter bezeichnet (die Grösse S nennen die Artilleristen die gravimetrische Dichte). Ist nun bei der Explosionstemperatur $T = 273 + t$ das specifische Gewicht der festen Bestandtheile des Rückstandes gleich σ_t, und liefert 1 kg Pulver G Kilogramme festen Rückstand, so ist der von dem entwickelten $1 - G$ kg Gas bei der absoluten Temperatur T eingenommene Raum gleich $\frac{1}{S} - \frac{G}{\sigma_t}$.

Die $1 - G$ Kilogramme entwickeltes Pulvergas besitzen nun bei 0° und dem Drucke von 1 Atmosphäre ein Volumen V. Demnach muss nach dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase für den gesuchten Druck x die Gleichung gelten:

$$\frac{x \cdot \left(\frac{1}{S} - \frac{G}{\sigma_t}\right)}{T} = \frac{1 \cdot V}{273}.$$

Hieraus findet man:

$$x = \frac{V \cdot T}{273 \cdot \left(\frac{1}{S} - \frac{G}{\sigma_t}\right)} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

Führt man hierin ein:

Volumen der gebildeten Gase . . . . $V = 193$ l,
Gravimetrische Dichte des Pulvers . . . . $S = 0{,}96$ kg,
Gewicht der festen Explosionsproducte . . . . $G = 0{,}68$ kg,
Das specifische Gewicht[1] des festen Rückstandes bei 3300° $\sigma_t = 1{,}50$,
Temperatur, wenn die Explos. im geschloss. Raume stattfindet $T = 3500^0$,

so ergiebt sich:

$$x = 4200 \text{ Atmosphären.}$$

Setzte man für das specifische Gewicht des Pulverrückstandes bei 3300° das specifische Gewicht bei 0° ein $\sigma_0 = 2{,}35$, so fände man für x nur 3300 Atmosphären. Ungefähr 1000 Atmosphären des Druckes rühren also von der Ausdehnung der festen Bestandtheile des Explosionsrückstandes her.

Wir wollen übrigens nicht unterlassen darauf hinzuweisen, dass in dieser Rechnung noch andere Umstände nicht berücksichtigt sind, welche veranlassen würden, dass durch unsere Rechnung zu grosse Werthe für x gefunden werden. Erstens nämlich wird die Zunahme des specifischen Gewichtes des festen Rückstandes in Folge der bei so hohem Drucke sehr erheblichen Compression eine wesentliche Abnahme von x bedingen, zweitens wird die bei so hohem Drucke unbedingt eintretende Erweiterung des Volumens des Explosionsgefässes und drittens wird die Wärmeentziehung, welche die Pulverflamme erfährt, ebenfalls erniedrigend auf den hervorzubringenden Druck einwirken.

Mit Hülfe der jetzt gewonnenen Resultate ist man nunmehr auch im Stande, eine ganz oberflächliche Annäherungsrechnung über die Gesammtenergie anzustellen, die in 1 Kilogramm Pulver enthalten ist. Diese Grösse würde eigentlich das einzige wissenschaftlich berechtigte Maass für die Leistungsfähigkeit eines Explosivkörpers sein. Die Grundlagen dieser Rechnung sind jedoch leider ausserordentlich unsicher, so dass man ihren Resultaten kaum den Werth einer angenäherten Schätzung beilegen kann.

Sieht man ganz ab von der in den festen Rückständen aufgespeicherten Energiemenge, so besitzen die Gase, die aus einem Kilogramm Pulver entwickelt werden, ein Volumen $v_t = \frac{1}{S} - \frac{G}{\sigma_t}$ Liter und einen Druck von x Atmosphären. Die grösstmögliche Arbeit würde geleistet

[1] Von Bunsen nach seiner bekannten Methode experimentell bestimmt.

werden, wenn sich die Pulvergase ohne Wärmeverlust so lange expandirten, bis ihr Volumen gleich V geworden wäre. Man erhielte somit:

$$\text{Maximalarbeit} = \int_{v_t}^{V} p \,.\, d\,v,$$

wenn p und v Druck und Volumen in irgend einem der Zwischenzustände bezeichnen.

Erfolgt die Expansion, wie vorausgesetzt, ohne dass Wärme zu- oder abgeführt wird, also längs einer adiabatischen Curve, so ist:

$$p = x \,.\, \left(\frac{v_t}{v}\right)^{\varkappa},$$

wo $\varkappa$ das Verhältniss $\frac{c_p}{c_v}$ der specifischen Wärmen bedeutet.

Setzt man dies ein und führt die Integration aus, so erhält man für die Maximalarbeit die Gleichung:

$$\text{Maximalarbeit} = \frac{x \,.\, v_t}{\varkappa - 1} \cdot \left[1 - \left(\frac{v_t}{V}\right)^{\varkappa - 1}\right] \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Beachtet man, dass im gegebenen Falle $v_t = 0{,}58$ l, $V = 193$ l und $\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = 1{,}39$ ist und sämmtliche Grundlagen der Rechnungen äusserst unzuverlässig sind, so kann man das zweite Glied in der obigen Klammer vernachlässigen und erhält die von Bunsen gegebene Formel:

$$\text{Maximalarbeit} = \frac{x \,.\, v_t}{\varkappa - 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

Diese liefert, wenn man einsetzt:

$x = 4000$ Atmosphären $= 4000 \times 103{,}33$ kg pro qdm,
$v_t = 0{,}6$ l,
$\varkappa - 1 = 0{,}39$,

den Werth:

Maximalarbeit $= 64\,000$ Kilogrammmeter.

Wollte man auf gleichen Grundlagen die Arbeitsleistung schätzen, welche das Pulver einem Geschoss auf dessen Weg bis zum Ende des Geschützrohres zu ertheilen im Stande wäre, so müsste man in der Formel 2) für V das Volumen des Geschützrohres einsetzen. Wir werden weiterhin sehen, dass die Resultate dieser Theorie mit den Erfahrungen nicht vollständig im Einklange sind.

4. Saint-Robert's Theorie der Wirkung des Schiesspulvers in den Geschützrohren [1].

Diese Theorie geht von einer bekannten Fundamentalgleichung aus, die ein einfacher Ausdruck des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie ist; sie betrachtet das Problem der Bewegung eines Geschosses im Laufe eines Geschützes von ähnlichen Gesichtspunkten aus, wie dies seiner Zeit Zeuner bei seiner Behandlung des Ausflusses von Gasen und Dämpfen gethan hat.

Erleidet ein System von Körpern eine Zustandsänderung, ohne dass Energie abgegeben oder aufgenommen wird, so wird einestheils die innere Energie geändert, die Aenderung mag $\int dU$ heissen, anderentheils wird äussere Arbeit erzeugt, die Grösse derselben sei $\int dL$, und endlich wird noch eine gewisse Menge kinetischer Energie producirt, wenn vorher alle Theile des Systems in Ruhe waren; dieser Theil soll mit $\int dV$ bezeichnet werden. Alsdann ist nach dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie:

$$\int dU + \int dL + \int dV = 0 \quad \ldots\ldots \quad 4)$$

Diese Gleichung kann auf die Bewegung eines Geschosses in dem Laufe eines Geschützes angewendet werden. Als Anfangszustand sehen wir den Beginn der Explosion, als Endzustand den Zustand an, in welchem sich das System in dem Momente befindet, in welchem das Geschoss die Mündung des Rohres verlässt.

Die Aenderung der inneren Energie besteht aus der Erwärmung des Geschützrohres und Geschosses, diese Wärmemenge mag q genannt werden, und aus der Temperaturänderung der Producte der Explosion während der Zeit, während welcher sich das Geschoss im Rohre bewegt. Letztere Grösse besteht vorzugsweise aus der Differenz der Wärmemengen, welche die Zersetzungsproducte des Pulvers zu den beiden angegebenen Zeitpunkten enthalten.

Bezeichnet man mit π das Gewicht des verbrannten Theiles der Ladung, mit w die auf das Kilogramm bezogene Umsetzungswärme, mit C die mittlere specifische Wärme der Explosionsproducte, mit T_1 die absolute Temperatur im Momente unmittelbar nach der Explosion

[1]) Man sehe: Saint-Robert, Principes de Thermodynamique 2. Auflage (1870), S. 251 bis 278.

und mit T_2 die in dem Momente, in welchem das Geschoss die Mündung verlässt, so ist:

$$\int d\,U = J \,.\, \Big[q + \varkappa \,.\, (w - C \,.\, T_2)\Big] = J \,.\, \Big[q + \varkappa \,.\, C \,.\, (T_1 - T_2)\Big].$$

Gegen diese Grösse glaubt Saint Robert die sonstigen Aenderungen der inneren Energie in einer ersten Annäherung, um die es sich bei allen derartigen Rechnungen doch nur handeln kann, vernachlässigen zu dürfen. Ueber die Zulässigkeit dieser Annahme lässt sich äusserst schwer ein Urtheil abgeben, da uns die physikalischen Eigenschaften so hoch erhitzter und so stark comprimirter Körper zur Zeit noch gänzlich unbekannt sind.

Jedenfalls erkennt man leicht, dass $\int d\,U$ unabhängig davon ist, ob das Pulver fast momentan, oder erst allmälig während des Fortrückens des Geschosses verbrennt, sofern nur die im Ganzen dadurch entwickelte Wärmemenge nicht geändert wird.

Die geleistete äussere Arbeit: $\int d\,L$ ist äusserst gering, sie besteht nur in der Zurückschiebung des Drucks der Atmosphäre um den Raum: $v_2 - v_1$, wenn v_2 den gesammten Hohlraum des Geschützrohres und v_1 das Volumen der Ladung bedeutet. Bezeichnet man den Druck der Atmosphäre mit p, so ist also:

$$\int d\,W = p \,.\, (v_2 - v_1),$$

und diesen Betrag wird man künftighin ohne Weiteres vernachlässigen können.

Die meisten Schwierigkeiten setzen sich der Bestimmung der Grösse $\int d\,V$ entgegen.

Es wird nämlich kinetische Energie mitgetheilt: 1) dem Geschosse, 2) dem Geschütze, welches letztere sich als Rückstoss geltend macht, 3) den Verbrennungsproducten des Pulvers und 4) der Luftmenge, welche sich vor der Ladung im Geschützrohre befunden hat. Bezeichnen nun: m die Masse des Geschosses, m' die des Geschützes, Lafette, oder was dem entspricht, mit eingeschlossen, und u und u' die Geschwindigkeiten dieser Massen in dem Momente, in dem das Geschoss den Lauf verlässt; bezeichnet ferner μ die Masse der Ladung, v die veränderliche Geschwindigkeit, welche den Pulverrückständen ertheilt worden ist in irgend einem Momente der Bewegung des Projectiles im Laufe, und ist endlich R der Luftwiderstand, der sich der Bewegung des Geschosses entgegensetzt, wenn dasselbe um s seine ursprüngliche Lage verlassen hat, so ist:

$$\int d\,V = \frac{m \,.\, u^2}{2} + \frac{m' \,.\, u'^2}{2} + \frac{1}{2}\int v^2 \,.\, d\,\mu + \int R \,.\, d\,s.$$

Hierbei muss nun das Integral $\int v^2 \, . \, d\,\mu$ auf die Gesammtmasse der Rückstände erstreckt werden, wenn dieselben das ganze Geschützrohr ausfüllen; das Integral $\int R \, . \, d\,s$ muss ausgedehnt werden von der Anfangsstellung des Geschosses bis zu dem Momente, wo es aufhört das Rohr zu berühren. Man erhält demnach folgende Ausgangsgleichung:

$$\frac{1}{2} \, . \, m \, . \, u^2 + \frac{1}{2} \, . \, m' \, . \, u'^2 + \frac{1}{2} \int v^2 \, . \, d\,\mu + \int R \, . \, d\,s$$
$$= J \, . \, \varkappa \, . \, C \, . \, (T_1 - T_2) + J \, . \, q - p \, . \, (v_2 - v_1) \quad . \; . \; 4)$$

Die Geschwindigkeiten u, u' und v hängen übrigens noch durch eine Gleichung zusammen. Es muss nämlich der Schwerpunkt des ganzen Systemes, der vor der Entzündung in Ruhe war, auch nach der Entzündung in Ruhe bleiben. Die Bewegungsgrösse des Geschosses und der Pulvergase muss gleich sein der Bewegungsgrösse des Geschützes, die Lafette etc. mit einbegriffen. Nach diesem Satze gilt die Gleichung:

$$m \, . \, u + \int v \, . \, d\,\mu = m' \, . \, u' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 5)$$

Die beiden Gleichungen 4) und 5) enthalten die Lösung der gesammten Aufgabe: die Geschwindigkeiten zu bestimmen, welche durch die Entzündung des Pulvers dem Geschosse, dem Geschütze und der Gasmenge ertheilt werden.

Die beiden Integrale

$$\int v^2 \, . \, d\,\mu \text{ und } \int v \, . \, d\,\mu$$

sind die Ausdrücke für kinetische Energie und Bewegungsgrösse der Pulvergase; sie hängen von der Art und Weise ab, in welcher die Gase im Innern des Rohres vertheilt sind, ferner von der Geschwindigkeit ihrer Molecüle in dem Augenblicke, in welchem das Geschoss den Lauf verlässt.

St. Robert macht nun folgende Annahmen: 1) Die Dichte ist in dem ganzen Raume, den das Gas im Augenblicke einnimmt, in dem das Geschoss das Rohr verlässt, constant, und 2) die Geschwindigkeiten, mit denen die einzelnen Theile der Gasmasse sich nach der Mündung hin bewegen, wachsen gleichförmig vom Boden des Geschützrohres bis zur Mündung.

Die unmittelbar hinter dem Geschosse befindlichen Gasmengen besitzen die nämliche Geschwindigkeit, wie das Geschoss selbst; die am geschlossenen Ende des Rohres gelegenen Gasmengen bewegen sich mit der nämlichen Geschwindigkeit rückwärts, wie das Rohr; da diese Geschwindigkeiten entgegengesetztes Vorzeichen haben, so muss es einen

mittleren Querschnitt in der Gasmasse geben, in welchem die in demselben befindlichen Gastheilchen in Ruhe sind.

Nach der zweiten Voraussetzung müssen die Geschwindigkeiten des Gases in verschiedenen Querschnitten proportional den Abständen dieser Querschnitte von dem ruhenden Querschnitte sein.

Bezeichnet man die Länge des Geschützrohres mit L, so steht der ruhende Querschnitt von der Mündung ab um:

$$\frac{u \, . \, L}{u + u'}$$

und vom Boden des Rohres um:

$$\frac{u' \, . \, L}{u + u'}.$$

Für einen Querschnitt, welcher von diesem ruhenden Querschnitte nach der Mündung zu um x absteht, bestimmt sich alsdann die Geschwindigkeit durch die Proportion:

$$v : u = x : \left(\frac{u \, . \, L}{u + u'}\right),$$

woraus folgt:

$$v = \frac{u + u'}{L} \, . \, x.$$

Auf gleiche Weise findet man die Geschwindigkeit v' in einem Querschnitte, welcher um y vom ruhenden Querschnitte nach dem geschlossenen Ende des Geschützrohres zu absteht. Es ist:

$$v' = \frac{u + u'}{L} \, . \, y.$$

Hieraus ergiebt sich die Bewegungsgrösse der Gasmasse, welche sich nach der Mündung zu bewegt. Dieselbe ist:

$$\Omega \, . \, \delta \, . \left(\frac{u + u'}{L}\right) . \int_0^{\frac{u \, . \, L}{u + u'}} x \, . \, d\, x = \frac{\Omega \, . \, L \, . \, \delta}{2} \, . \, \frac{u^2}{u + u'}.$$

Die Bewegungsgrösse des ganzen Theiles der Gasmasse, welche sich in demselben Sinne bewegt, wie das Geschütz, findet man gleich:

$$\Omega \, . \, \delta \, . \left(\frac{u + u'}{L}\right) . \int_0^{\frac{u' \, . \, L}{u + u'}} y \, . \, d\, y = \frac{\Omega \, . \, L \, . \, \delta}{2} \, . \, \frac{u'^2}{u + u'},$$

wenn Ω den inneren Querschnitt des Geschützrohres und δ die constante Dichte der Pulvergase in demselben in dem Momente bezeichnet, in dem das Geschoss die Mündung verlässt.

Die Differenz dieser beiden Grössen ist:

$$\frac{\Omega \,.\, \delta \,.\, L}{2} \,.\, (u - u').$$

Das Product $\Omega \,.\, \delta \,.\, L$ ist aber die Masse der gesammten gebildeten Pulvergase. Bezeichnen wir diese mit μ, so vereinfacht sich der Ausdruck für die Bewegungsgrösse der Pulvergase zu folgender Form:

$$\int v \,.\, d\,\mu = \frac{\mu}{2}\,(u - u') \quad . \;.\;.\;.\;.\;.\;. \quad 6)$$

In gleicher Weise findet man für die kinetische Energie der zwischen dem ruhenden Querschnitt und der Mündung liegenden Gasmasse den Werth:

$$\frac{\Omega \,.\, \delta}{2}\left(\frac{u + u'}{L}\right)^2 \,.\, \int_0^{\frac{u\,.\,L}{u+u'}} x^2 \,.\, d\,x = \frac{\delta \,.\, \Omega \,.\, L}{6} \,.\, \frac{u^3}{u + u'}$$

und für die kinetische Energie der zwischen dem ruhenden Querschnitte und dem geschlossenen Ende des Geschützrohres liegenden Gasmasse:

$$\frac{\Omega \,.\, \delta}{2}\left(\frac{u + u'}{L}\right)^2 \,.\, \int^{\frac{u'\,.\,L}{u+u'}} y^2 \,.\, d\,y = \frac{\delta \,.\, \Omega \,.\, L}{6} \,.\, \frac{u'^3}{u + u'}.$$

Bildet man die Summe der Beträge der kinetischen Energie und führt wiederum die oben erwähnte Grösse μ ein, so findet man schliesslich:

$$\int \frac{v^2}{2} \,.\, d\,\mu = \frac{\mu}{6} \,.\, (u^2 + u'^2 - u \,.\, u') \quad . \;.\;.\;. \quad 7)$$

Grössere Schwierigkeiten bieten sich dar, wenn man das Integral $\int R \,.\, d\,s$ zu bestimmen versucht, welches die lebendige Kraft darstellt, die das Geschoss während seiner Bewegung im Geschützrohre den vor ihm liegenden Theilen der atmosphärischen Luft mittheilt. St. Robert nimmt an, dass R proportional der Masse m des Projectiles, proportional dem Quadrate seiner Geschwindigkeit und umgekehrt proportional einem Coefficienten k sei, welcher von der Gestalt des Geschosses und von seiner Dichte im Vergleich mit derjenigen der Luft abhängt.

Um die Integration wirklich ausführen zu können, muss man die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von dem Wege s kennen, den das Geschoss bereits im Geschützrohre zurückgelegt hat. Der Einfachheit wegen nimmt St. Robert an, dass diese Geschwindigkeit gleichförmig von Null bis zu der Geschwindigkeit u wachse, mit der das Projectil schliesslich die Mündung verlässt. Alsdann ist:

$$R = \frac{m \,.\, u^2}{2\,k \,.\, l^2} \,.\, s^2$$

und demnach:

$$\int_0^l R \, . \, d\,s = \frac{m \, . \, u^2 \, . \, l}{6\,k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

wobei l die Entfernung zwischen der Anfangs- und Endlage des Geschosses im Rohre bezeichnet.

Setzt man diese Grössen in 4) und 5) ein, so erhält man zur Bestimmung der Geschwindigkeit u des Geschosses und u' des Geschützes, wenn man gleichzeitig nach Potenzen dieser Grössen ordnet, die beiden Gleichungen:

$$\left(m + \frac{\mu}{3} + \frac{m \, . \, l}{3 \, . \, k}\right) \cdot u^2 + \left(m' + \frac{\mu}{3}\right) \cdot u'^2 - \frac{\mu}{3} \cdot u \cdot u'$$
$$= 2\,J \, . \, \pi \, . \, C \, . \, (T_1 - T_2) + 2 \, . \, J \, . \, q - 2\,p \, . \, (v_2 - v_1) \quad . \quad 9)$$

und:

$$\left(m + \frac{\mu}{2}\right) \cdot u = \left(m' + \frac{\mu}{2}\right) \cdot u' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10)$$

Die Giltigkeit dieser Gleichungen beruht auf folgenden Voraussetzungen: 1) Die Dichte der Pulvergase ist im ganzen Rohre constant, wenn sich das Projectil an der Mündung befindet. 2) In demselben Zeitpunkte wachsen die Geschwindigkeiten der Gasmasse gleichförmig und sind in jedem Theile desselben Querschnittes gleich gross.

Die Annahmen über R sind von untergeordneter Bedeutung, da die Grösse der hiervon abhängenden Glieder im Vergleich mit der Grösse der übrigen nahezu vernachlässigt werden kann.

Es ist wohl kaum zweifelhaft, dass diese beiden Hauptannahmen häufig nicht erfüllt sein können; in den meisten in der Praxis auftretenden Fällen wird denselben jedoch wahrscheinlich wenigstens angenähert genügt werden.

Die Temperatur, welche die Gase an der Mündung besitzen, leitet St. Robert mit Hülfe der Annahme ab, dass die Pulvergase dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase folgen, und dass die Ausdehnung der Gase längs einer adiabatischen Curve, d. h. in der Weise erfolge, dass weder Wärme zu- noch abgeführt wird.

Alsdann würden die Temperaturen der Pulvergase bei Beginn und am Schlusse der Bewegung des Projectiles, es sind dies T_1 und T_2, durch die bekannte Poisson'sche Gleichung zusammenhängen (man sehe Bd. I, III, B, 11, S. 272):

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa - 1},$$

wenn $\varkappa$ das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen der Pulvergase $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ ist.

Alsdann wäre:

$$T_1 - T_2 = T_1 \cdot \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa - 1}\right].$$

Bezeichnet man mit p_1 den Anfangsdruck im Geschützrohre, so ist bekanntlich (man sehe Bd. I, III, B, 11):

$$T_1 = \frac{p_1 \cdot v_1}{J \cdot c_p \cdot (\varkappa - 1)},$$

und man erhält:

$$T_1 - T_2 = \frac{p_1 \cdot v_1}{J \cdot c_p \cdot (\varkappa - 1)} \cdot \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa - 1}\right] \quad \ldots \quad 11)$$

Ueber den Grad der Zulässigkeit der Voraussetzungen, auf welchen die Berechnung der Temperatur beruht, ist bereits im Vorhergehenden das Nöthige gesagt worden. Unter Berücksichtigung der ausserordentlich geringen Zuverlässigkeit, welche jeder derartigen Rechnung überhaupt zukommt, sind einige weitere Vereinfachungen der Formeln 9) und 10) statthaft. Die Geschwindigkeit u', mit der sich beim Abfeuern das Geschütz zurückbewegt, ist so gering, dass dieselbe gegen die ausserordentlich grosse Geschwindigkeit des Projectiles vernachlässigt werden kann.

Ausserdem kann man die lebendige Kraft unberücksichtigt lassen, welche vom Geschosse der vor ihm im Laufe befindlichen Luft mitgetheilt wird, und ebenso die Arbeit, welche das Geschoss leistet, indem es dem Drucke der Luft entgegen im Rohre sich um die Strecke s fortbewegt. Die hier angeführten Grössen sind sämmtlich ganz unerheblich gegen anderweite Verluste an Energie der Pulvergase, die man nicht im Stande ist auf dem Wege der Rechnung voraus zu bestimmen. Führt man diese wesentlichen Vereinfachungen ein, so erhält man:

$$\left(m + \frac{\mu}{3}\right) \cdot u^2 = 2 \cdot J \cdot \pi \cdot C \cdot (T_1 - T_2) + 2\, J \cdot q \quad . . \; 12)$$

Vernachlässigt man ausserdem noch die von den Pulvergasen dem Geschütze mitgetheilte Wärme, so nimmt die Gleichung die noch einfachere Form an:

$$\left(m + \frac{\mu}{3}\right) \cdot u^2 = 2 \cdot J \cdot \pi \cdot C \cdot T_1 \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad \ldots . \; 13)$$

Durch Elimination der Temperaturen mit Hülfe der Poisson'schen Gleichung erhält man schliesslich, da St. Robert $C = c_p$ setzt:

$$\left(m + \frac{\mu}{3}\right) \cdot u^2 = \frac{2 \cdot \pi \cdot p_1 \cdot v_1}{\varkappa - 1} \cdot \left[1 - \left(\frac{v_1}{v}\right)^{\varkappa - 1}\right] \quad \ldots \; 14)$$

und von der vorhergehenden und dieser Formel ist St. Robert bei der Discussion praktischer Versuche ausgegangen.

Durch besondere Versuche hat derselbe Gelehrte übrigens gezeigt, dass man nicht berechtigt ist, die dem Geschützrohre mitgetheilte Wärme zu vernachlässigen. Derselbe glaubt aus diesen Untersuchungen schliessen zu dürfen, dass die vom Metalle der Geschützwände absorbirte Wärmemenge bei gezogenen Gewehren mehr als ein Drittel der überhaupt vom Pulver bei dessen Entzündung entwickelten Wärme betrage. Bei Kanonen ist dieser Verlust jedenfalls um so geringer, je grösser das Kaliber ist, da die Oberflächen der Geschosse in geringerem Verhältnisse wachsen, als die Volumina derselben.

Diese Behauptung St. Robert's stützt sich auf Versuche mit einem gezogenen Militärgewehr, welches ein Langblei von 33 g Gewicht schoss und mit 4,5 g Pulver geladen wurde. Bei diesen Versuchen ergab sich auch mit unzweifelhafter Sicherheit das eigenthümliche Resultat, dass die Rohrwände die geringste Erwärmung zeigten, wenn das Geschoss unmittelbar auf dem Pulver aufsass, die stärkste, wenn das Geschoss sich anfänglich in einer Entfernung von 0,02 m von dem Pulver befand, und eine zwischen beiden Fällen liegende Temperaturerhöhung wurde beobachtet, wenn gar kein Geschoss in den Lauf gebracht, die Pulverladung also blind abgefeuert wurde.

Wir wählen aus den Versuchen St. Robert's nur folgende aus:

	Geschoss auf dem Pulver aufsitzend	Geschoss in 0,02 m Entfernung vom Pulver	Blinder Schuss
Den Rohrwänden wurde mitgetheilt bei jedem Schusse	0,99 Cal.	1,10 Cal.	1,00 Cal.
Lebendige Kraft des Geschosses	158 kgm	51 kgm	—

Nach den im Vorhergehenden von uns mitgetheilten Untersuchungen entwickelt aber 1 kg Pulver im Durchschnitt bei seiner Entzündung ungefähr rund 600 Calorien und somit 0,0045 kg nur 2,7 Cal. Es wird somit mehr als ein Drittel der Wärme auf Erwärmung des Rohres verwendet, und es ist demnach durchaus unzulässig, $q = 0$ zu setzen und die Formeln 13) oder 14) an Stelle der Formel 12) in Anwendung zu bringen.

Ein Versuch die Formel 12) zur Berechnung eines praktischen Beispieles zu verwenden, führt zu ganz ungünstigen Resultaten. Die Ursache liegt zum Theil in der Unzulänglichkeit der dieser Gleichung zu Grunde liegenden Voraussetzungen, zum weitaus grösseren Theile jedoch

in anderen Umständen, die nur schwierig in Rechnung gezogen werden können, nämlich darin, dass jederzeit ein Theil des Pulvers unverbrannt bleibt und ein nicht zu unterschätzender Theil der Pulvergase durch den Spielraum zwischen Geschoss und Rohr und durch das Zündloch entweicht.

Von dem Einflusse dieses störenden Umstandes kann man sich leicht überzeugen, wenn man die mit Hülfe eines ballistischen Pendels gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten vergleicht, welche bei wachsender Pulverladung genau gleichen Geschossen ertheilt worden sind, die aus einem bestimmten Geschütze geschleudert wurden [1]. Das Geschoss wog 6,07 kg.

Gewicht der Pulverladung	Anfangsgeschwindigkeit des Geschosses	Arbeit, welche 1 kg Pulver geleistet hat
0,5 kg	259 m	53 854 kgm
0,875 „	400 „	56 579 „
1,0 „	423 „	55 364 „
2,0 „	526 „	42 804 „
3,0 „	566 „	33 041 „

Allerdings wird durch eine Vermehrung der Ladung das Verhältniss des Volumens der Pulvergase am Anfange und am Ende der Bewegung des Geschosses im Rohre geändert, diese Aenderung ist jedoch bei weitem nicht gross genug, um die Abnahme der am Geschosse entwickelten Energiemenge zu erklären.

Es ist übrigens bekannt, dass man bei sehr starken Ladungen nicht unerhebliche Pulvermengen unverbrannt in geringer Entfernung vor der Mündung des Rohres wiederfindet.

Aus einer Büchse geschossen erlangte durch eine Pulvermenge von 0,008 kg eine Kugel von 0,0252 kg Gewicht, welche im Rohre einen Spielraum von 0,0012 m hatte, eine kinetische Energie, welche, auf das Kilogramm Pulver umgerechnet, kaum 29000 kgm beträgt. Mit einer Ladung von 0,0045 kg Pulver erlangte ein Langbleigeschoss von 0,110 kg Gewicht, welches den Lauf fast ganz dicht abschloss, eine auf das Kilogramm Pulver bezogene lebendige Kraft von 55700 kgm.

Diese Erörterungen zeigen deutlich, welche Umstände vorzugsweise die Veranlassung sind, dass so grosse Differenzen zwischen den Ergebnissen der Formeln und den Versuchsresultaten auftreten, und dass man mit Rücksicht hierauf vollständig berechtigt ist, die Correctionsglieder zu vernachlässigen, durch welche sich die strengere Formel 9) von der Gleichung 12) unterscheidet.

[1] Aide-mémoire à l'usage des officiers d'artillerie. Ausgabe von 1856, S. 922.

5. Noble's und Abel's Theorie der Bewegung der Geschosse in den Kanonenrohren.

Die Theorie von Noble und Abel geht von der einfachen Clausius'schen Gleichung (Bd. I, Abschn. IV, C, 9, S. 416):

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

aus, welche nur die eine Voraussetzung hat, dass der Process, um den es sich handelt, ein umkehrbarer sei. Für die Expansion der Gase im Geschützrohre wird die Zulässigkeit der Bedingung der Umkehrbarkeit des Processes angenommen. Mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Gasverluste, die durch das Ausströmen der Pulvergase durch das Zündloch und durch den Zwischenraum zwischen Geschoss und Rohr herbeigeführt werden, kann man nicht behaupten, dass diese Voraussetzung streng erfüllt sei. Um jedoch für den Bau empirischer Formeln einen Anhalt zu gewinnen, kann man auf dieser Grundlage Gleichungen entwickeln.

Wir bezeichnen das Gewicht der gasförmigen Verbrennungsproducte mit a und das der nicht gasförmigen mit b, ihr Verhältniss $\frac{b}{a}$ mit β, die specifische Wärme dieser nicht gasförmigen Bestandtheile mit λ, die specifischen Wärmen der gasförmigen Bestandtheile mit c_p und c_v. Die Temperatur im Geschützrohre vor Beginn der Bewegung des Geschosses sei T_1, das Volumen der gasigen Bestandtheile zur gleichen Zeit sei v_1'. Im Momente, in dem das Geschoss die Mündung verlässt, sei die Temperatur T_2, das Volumen der Pulvergase v_2'.

Die Wärmemenge $d\,Q$, welche in einer unendlichen kurzen Zeit mitgetheilt wird, besteht aus mehreren Theilen: aus der Wärme, welche zur Erwärmung der b Gewichtseinheiten nicht gasförmiger Explosionsproducte um $d\,T$ dient, die Grösse dieser Wärmemenge ist: $b\,.\,\lambda\,.\,d\,T$, ferner aus der Wärme, die dazu dient, die gasförmigen Explosionsproducte um $d\,T$ zu erwärmen, das ist: $a\,.\,c_v\,.\,d\,T$, und endlich aus der zu Arbeitsleistung verwendeten Wärme $\frac{a\,.\,p\,.\,d\,v}{J}$.

Führt man dies in die Clausius'sche Gleichung des zweiten Hauptsatzes ein, so erhält man:

$$\int \left[(b\,.\,\lambda + a\,.\,c_v)\,.\,\frac{d\,T}{T} + \frac{a\,.\,p\,.\,d\,v}{J\,.\,T} \right] = 0.$$

Dividirt man die ganze Gleichung mit a und führt die Bezeichnung

$$\frac{b}{a} = \beta$$

ein, berücksichtigt ferner, dass nach dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase die auf einen willkürlichen Zwischenzustand bezüglichen Grössen: p, v und T durch die Gleichung

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$$

zusammenhängen und trennt die beiden Glieder, so erhält man:

$$-(\beta \,.\, \lambda + c_v) \,.\, \int_{T_1}^{T_2} \frac{d\,T}{T} = \frac{R}{J} \int_{v_1'}^{v_2'} \frac{d\,v}{v}.$$

Führt man die Integration aus, so ergiebt sich:

$$-(\beta \,.\, \lambda + c_v) \,.\, lognat \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{R}{J}\, lognat \left(\frac{v_2'}{v_1'}\right)$$

oder wenn man etwas anders schreibt:

$$lognat \left[\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\beta\lambda + c_v}\right] = lognat \left[\left(\frac{v_2'}{v_1'}\right)^{\frac{R}{J}}\right] \quad \ldots \quad 15)$$

Geht man von der Gleichheit der auf gleiche Basen bezüglichen Logarithmen zur Gleichheit der Logarithmanden über und berücksichtigt die bekannte Relation (Bd. I, III, A, 7, S. 253, Gl. 20):

$$\frac{R}{J} = c_p - c_v \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 16)$$

so erhält man:

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\beta \,.\, \lambda + c_v} = \left(\frac{v_2'}{v_1'}\right)^{c_p - c_v}.$$

Hieraus ergiebt sich sofort:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2'}{v_1'}\right)^{\frac{c_p - c_v}{\beta \,.\, \lambda + c_v}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 17)$$

Nun ist aber:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{v_1'}{v_2'} \,.\, \frac{T_2}{T_1}$$

und demzufolge:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1'}{v_2'}\right)^{\frac{c_p + \beta \,.\, \lambda}{c_v + \beta \,.\, \lambda}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 18)$$

Bezeichnet nun ferner α das Verhältniss des Volumens der nicht gasförmigen Explosionsproducte zu dem Volumen der Pulverladung, v_1 das Volumen der Ladung und v_2 das Volumen des Geschützrohres, so ist, wenn man die Volumveränderungen der nicht gasförmigen Bestandtheile vernachlässigt:

$$v_1' = v_1\,(1 - \alpha) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 19)$$

und

$$v_2' = v_2 - \alpha \, . \, v_1 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 20)$$

Führt man dies ein, so erhält man die Gleichung:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left\{\frac{v_1\,(1 - \alpha)}{v_2 - \alpha \, . \, v_1}\right\}^{\frac{c_p + \lambda \, . \, \beta}{c_v + \lambda \, . \, \beta}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 21)$$

und diese giebt die Beziehung zwischen p_2 und v_2, wenn sich die gasförmigen Explosionsproducte im Geschützrohre ausdehnen, während sie gleichzeitig Arbeit leisten und den festen Explosionsproducten Wärme entziehen.

Auf Grund ihrer Versuche über die Explosion von Pulver in geschlossenen Gefässen setzen Abel und Noble[1]) in dieser Gleichung:

$$c_p = 0{,}235$$
$$c_v = 0{,}178$$
$$p_0 = 6300 \text{ Atmosphären}$$
$$\lambda = 0{,}41$$
$$\beta = 1{,}31,$$

und die Resultate der Formel stimmen mit den Ergebnissen von Messungen, welche in England bei Schiessversuchen mit Marinegeschützen angestellt worden sind, ziemlich gut überein.

Da jedoch bei Ableitung der Formeln weder auf die Erwärmung des Geschützrohres, noch auf den Verlust an Energie durch das Entweichen von Gasmassen Rücksicht genommen ist, so dürfte die Uebereinstimmung mehr eine zufällige sein, und der Gleichung kann kein grösserer Werth beigelegt werden, als der Werth einer empirischen Formel.

Die Temperatur bestimmt sich aus der Formel (man sehe Gl. 17):

$$T_2 = T_1 \, . \left\{\frac{v_1\,(1 - \alpha)}{v_2 - \alpha \, . \, v_1}\right\}^{\frac{c_p - c_v}{c_v + \beta \, . \, \lambda}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 22)$$

Diese Gleichungen gelten unter der Voraussetzung, dass die Ladung bereits verbrannt ist, ehe das Geschoss bereits merklich begonnen hat im Rohre seine Anfangslage zu verlassen.

Auch die vom Pulver geleistete Arbeit, wenn sich das Volumen der Explosionsproducte von v_1 auf ein beliebiges Volum v_2 expandirt, kann leicht gefunden werden.

---

[1]) Philos. Transact. Bd. 165 (1875), On fired gunpowder, p. 129.

Diese Arbeit L ist nämlich gleich dem bestimmten Integrale:

$$L = \int_{v_1}^{v_2} p \, . \, dv = p_1 \int_{v_1}^{v_2} \left\{ \frac{v_1 \, . \, (1 - \alpha)}{v_2 - \alpha \, . \, v_1} \right\}^{\frac{c_p + \beta . \lambda}{c_v + \beta . \lambda}} . \, dv \quad . \quad . \quad 23)$$

Führt man die einfache Integration aus, so ergiebt sich:

$$L = \frac{p_1 . v_1 . (1 - \alpha) . (c_v + \beta . \lambda)}{c_p - c_v} . \left[1 - \left\{ \frac{v_1 \, . \, (1 - \alpha)}{v_2 - \alpha \, . \, v_1} \right\}^{\frac{c_p - c_v}{c_v + \beta . \lambda}} \right] . \quad 24)$$

Die in diese Formel eingehenden Constanten sind schon im Vorhergehenden mitgetheilt worden. Es empfiehlt sich jedoch auch in diesem Falle die von einem Kilogramm Pulver geleistete Arbeit zu bestimmen, und man setzt deshalb:

$$p_1 = 6320 \text{ Atmosphären} = 6532 \text{ kg pro qcm.}$$

Die gravimetrische Dichte des Pulvers wird auch hier der Einfachheit wegen gleich der Einheit d. h.:

$$v_1 = 1$$

gesetzt.

Will man die dem Geschosse mitgetheilte Anfangsgeschwindigkeit ermitteln, so bedient man sich zu diesem Zwecke der Gleichung:

$$\frac{c^2 \, . \, m}{2} = L,$$

worin c die Geschwindigkeit des Geschosses, m seine Masse und L die vorhin bestimmte Arbeitsgrösse bezeichnet.

Hieraus ergiebt sich, wenn G das Gewicht der Geschosse, g die Beschleunigung der Schwere ist, für die Bestimmung der Geschwindigkeit c die Formel:

$$c = \sqrt{\frac{K . 2 g . p_1 . v_1 . (1 - \alpha)(c_v + \beta . \lambda)}{G \, . \, (c_p - c_v)} . \left[1 - \left\{ \frac{v_1 . (1 - \alpha)}{v_2 - \alpha . v_1} \right\}^{\frac{c_p - c_v}{c_v + \beta . \lambda}} \right]} \quad 25)$$

In derselben ist K das Gewicht des zur Ladung verwendeten Pulvers.

In dieser Formel hat man lediglich das Volumenverhältniss $\frac{v_2}{v_1}$ einzuführen, welches angiebt, wie viel mal grösser das Volumen des Geschützrohres, als das der Ladung bei den betreffenden Feuerwaffen ist, und das Verhältniss $\frac{K}{G}$ der Gewichte der Ladung und des Geschosses, um mit Hülfe derselben sofort die Anfangsgeschwindigkeit c bestimmen zu können, mit welcher das Geschoss die Mündung verlässt.

Allerdings gelten die oben mitgetheilten Constanten für cylindrisches Pebblepulver, und diese werden für andere Pulversorten nicht streng brauchbar sein. Höchst wahrscheinlich wird es aber genügen, das hier gefundene c noch mit einem Correctionsfactor γ zu multipliciren, um die

Formel unmittelbar für alle Fälle brauchbar zu machen. Der Werth von γ scheint nicht unter 0,75 zu sinken; er variirt jedoch je nach der Qualität des verwendeten Pulvers, nach dem Gewichte der Ladung, dem Gewichte des Geschosses und nach der Länge des Rohres, in dem sich das Geschoss bewegt.

Dieser Correctionsfactor ist um so kleiner, je mehr die Rohrlänge zunimmt, weil mit der Länge des Weges, den das Geschoss im Rohre zurücklegt, auch die auf Erwärmung des Geschützrohres verwendete Wärmemenge und die Quantität des verloren gehenden Gases an Grösse zunimmt; diese Wärmemenge aber wird dem in Arbeit verwandelbaren Energiewerthe der Explosionsproducte entzogen.

Nicht ohne Interesse ist es auch die Maximalarbeit zu bestimmen, welche das Pulver zu leisten im Stande wäre, wenn die Verbrennungsproducte auf ein unendlich grosses Volumen expandirt werden könnten.

In diesem Falle müsste man in Gleichung 23) von v_1 bis ∞ integriren. Es ist aber:

$$L\ max. = \int_{v_1}^{\infty} p \,.\, dv = p_1 \,.\, \int_{v_1}^{\infty} \left\{\frac{v_1\,(1-\alpha)}{v - \alpha\,.\,v_1}\right\}^{\frac{c_p + \beta\,.\,\lambda}{c_v + \beta\,.\,\lambda}} .\, dv$$

$$= \frac{p_1\,.\,v_1\,.\,(1-\alpha)\,.\,(c_v + \beta\,.\,\lambda)}{c_p - c_v} \quad \ldots\ldots \quad 26)$$

Wendet man die von Noble und Abel gegebenen Zahlwerthe an, so findet man auf diese Weise:

$$L\ max. = 332\,000 \text{ Kilogrammeter}$$

für Pebblepulver.

Dieser Werth ist allerdings beträchtlich grösser als die von Bunsen und Schischkoff für Jagdpulver gefundene Zahl: 67 000 Kilogrammeter. Der Unterschied dürfte aber wesentlich darin zu suchen sein, dass diese beiden letztgenannten Forscher den ungemein wichtigen Einfluss nicht genügend beachtet haben, den die nicht gasförmigen Explosionsrückstände des Pulvers durch ihre Wärmeabgabe während der Expansion der Gase ausüben, und dass bei ihren Versuchen, welche die Grundlage für diese Zahl lieferten, die Explosion nur bei Atmosphärendruck stattfand.

Ein Kilogramm reine Kohle würde bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure bekanntlich ungefähr 97 000 Calorien erzeugen, und diese würden, wenn es möglich wäre dieselben vollständig in Arbeit umzuwandeln, ungefähr 3 400 000 Kilogrammeter hervorbringen. Während aber die Kohle den zu ihrer Verbrennung nöthigen Sauerstoff der Luft entzieht, enthält das Pulver den zur Oxydation des Kohlenstoffs nöthigen Sauerstoff in ziemlich kostspieliger Form, als Salpeter. Es erscheint daher vom wirthschaftlichen Gesichtspunkte aus nicht vortheilhaft zu versuchen, für andere als ganz besondere Zwecke Maschinen zu construiren, welchen ihre bewegende Kraft durch die Entzündung von Schiesspulver mitgetheilt wird,

6. Die Versuche über die Thätigkeit des Pulvers in den Geschützrohren.

Die wichtigsten Versuche, welchen wir unsere Aufmerksamkeit zunächst zuzuwenden haben, sind die Messungen des Maximaldruckes, den die Explosionsproducte des Pulvers in einem geschlossenen Gefässe hervorzubringen vermögen.

Der Apparat, dessen man sich für Anstellung solcher Versuche bediente, ist schon vorher von uns beschrieben und in Fig. 23 (Bd. II, S. 461) abgebildet worden. Die Messung des Druckes bot selbstverständlich erhebliche Schwierigkeiten dar, da die sonst üblichen Druckmessvorrichtungen für Drucke von mehreren tausend Atmosphären nicht mehr anwendbar sind.

Als einziges leidlich zuverlässiges Hülfsmittel, um so grosse Drucke noch messen zu können, hat sich die Grösse der Deformation bewährt, welche weiche Metalle erfahren, wenn sie erheblichen Drucken ausgesetzt werden.

Rodmann [1]) liess von dem Drucke der Pulvergase einen Stahlmeissel in eine Kupferplatte treiben und bestimmte hinterher mit der hydraulischen Presse, welcher Druck erforderlich war, um eine gleich grosse Wirkung hervorzubringen.

Noble [2]) construirte einen Druckmesser („crusher gauge" genannt), welcher auf der Zusammendrückung und Deformation eines weichen Kupfercylinders beruhte. Zur Beurtheilung des ausgeübten Druckes wurden ähnliche Kupfercylinder einer Reihe von Versuchen unterworfen, bei welchen man dieselben mit einer Quetschmaschine verschieden stark zusammenpresste und gleichzeitig neben der Grösse der bleibenden Zusammenpressung direct die Grösse des dazu erforderlichen Druckes maass. Die erhaltenen Resultate stellte er aber in einer Tabelle zusammen und ermittelte aus der beobachteten Zusammendrückung den stattgefundenen Druck durch Interpolation.

De Montluisant und de Reffye [3]) liessen durch den Druck der Explosionsproducte des Pulvers einen Bleicylinder in eine konische Röhre hineinpressen und bestimmten durch Vergleich der Länge des bei einem Versuche erzielten Bleiconus mit der Länge solcher Bleikegel, welche durch bekannte Drucke hergestellt worden waren, den Betrag des ausgeübten Druckes.

Die umfänglichsten Versuchsreihen sind mit dem von Noble construirten Apparate von diesem selbst und dem englischen Committee on

---

[1]) Rodmann, Dingler's Journal Bd. 107, S. 21.
[2]) Noble, Philos. Transact. Bd. 165 (1875), S. 62.
[3]) De Montluisant und de Reffye, Comptes rendus Bd. 74, S. 834.

Explosives angestellt worden. Wir beschränken uns daher darauf, diese Vorrichtung hier abzubilden und kurz zu beschreiben. Dieselbe besteht, wie Fig. 24 und 25 zeigt, aus einem hohlen stählernen Schraubenbolzen, in dessen Hohlraum Cylinder aus weichem Kupfer oder Blei eingesetzt werden können. Den Zugang zu diesem Hohlraume verschliesst ein beweglicher Stempel CC'. Der Zutritt von Gasen wird verhindert durch eine Dichtungsscheibe. Die eine Fläche des zusammen zu pressenden Kupfercylinders B ruht auf dem Ambos A, welcher den Hohlraum des Schraubenbolzens abschliesst. Im Ambos selbst befinden sich bei A' und B' vier Durchbohrungen, welche während der Compression des Kupfercylinders der neben demselben befindlichen Luft in den weiten Hohlraum H zu entweichen gestatten; f, f sind, wie dies noch besser Fig. 26 im Grundriss zeigt, Stahlfedern, welche den Cylinder B in der Kammer centriren. In Fig. 23, S. 461 sieht man, auf welche Weise ein solcher Druckmesser im Explosionsgefässe befestigt ist. Er liegt dort eingebettet in die grosse conische Schraube K.

Fig. 24.



Fig. 25.



Fig. 26.



Mit Hülfe solcher Apparate haben nun Noble und Abel eine umfängliche Untersuchung über die Grösse des Druckes angestellt, den die Explosionsproducte des Pulvers hervorbringen, wenn das Pulver das Explosionsgefäss anfangs vollständig oder nur theilweise ausgefüllt hatte. Nimmt man die mittlere gravimetrische Dichte des Pulvers gleich 1 an, so ist demnach die Dichte der Explosionsproducte gleich 1, wenn der gesammte Hohlraum des Explosionsgefässes anfänglich vollständig mit Pulver erfüllt war; die Dichte ist gleich $\frac{1}{n}$, wenn die zur Entzündung gelangende Pulvermenge nur den $n$ten Theil dieses Raumes ausfüllt.

Nachstehende Tabelle giebt die von zufälligen Beobachtungsfehlern bereits befreiten Resultate dieser Messungen:

Maximaldrucke der Explosionsproducte des Pulvers in geschlossenen Gefässen nach Noble und Abel.

Mittlere Dichte der Explosionsproducte im Gefässe	Druck für Anwendung von Pebblepulver u. grobkörnigem Gewehrpulver aus Waltham Abbey [1])	Druck für Anwendung von feinkörnigem Pulver aus Waltham Abbey [2])
0,05	107 Atmosph.	107 Atmosph.
0,10	224 "	224 "
0,15	355 "	355 "
0,20	496 "	497 "
0,25	649 "	650 "
0,30	812 "	812 "
0,35	988 "	988 "
0,40	1180 "	1179 "
0,45	1392 "	1387 "
0,50	1628 "	1614 "
0,55	1893 "	1863 "
0,60	2191 "	2136 "
0,65	2528 "	2445 "
0,70	2907 "	2790 "
0,75	3333 "	3179 "
0,80	3812 "	3613 "
0,85	4346 "	4096 "
0,90	4943 "	4632 "
0,95	5608 "	5190 "
1,00	6350 "	5870 "

Da nach Versuchen, welche in England das Committee on Explosives angestellt hat, die Zeit, welche in einem geschlossenen Raume befindliches Pulver zu seiner vollständigen Verbrennung braucht, sehr kurz ist (bei grobkörnigem Gewehrpulver 0,00128 Secunden, bei Pebblepulver 0,0052 Secunden), so wird die Verminderung des Druckes durch Abgabe von Wärme an die Gefässwände nicht sehr erheblich sein. Wäre dieser Einfluss sehr merklich, so müssten bei den beiden letztgenannten Pulverarten, deren Entzündungsgeschwindigkeiten sehr verschieden gross sind, grössere Unterschiede auftreten, und es würden in der ganzen Versuchsreihe die indicirten Drucke nicht vollständig übereinstimmend gefunden worden sein.

[1]) Noble und Abel, Fired gunpowder. Philos. Transact. Bd. 165 (1875), S. 104.
[2]) A. a. O. S. 97.

Nur die kleinsten Drucke bei den schwächsten Ladungen sind höchst wahrscheinlich zu niedrig gemessen worden; einmal weil dort die abkühlende Oberfläche im Verhältniss zur Ladung grösser ist, und dann weil bei geringen Drucken die Verbrennung erfahrungsmässig viel langsamer vor sich geht, als bei hohen Drucken.

Die soeben mitgetheilten Versuchsresultate stimmen mit den Beobachtungen überein, welche das Committee on Explosives unter dem Vorsitze des Oberst Jounghusband über die in Kanonenrohren auftretenden Drucke angestellt hat. Diese höchst interessanten Untersuchungen sind nach zwei wesentlich verschiedenen Methoden angestellt worden. Es wurde nämlich der Druck des Gases unmittelbar an verschiedenen Stellen der Geschützläufe während der Bewegung des Geschosses im Rohre bestimmt. Ausserdem beobachtete man aber auch die Zeit, zu welcher das Geschoss bestimmte Stellen des Laufes passirte und ermittelte hieraus die Geschwindigkeitsänderung des Geschosses von seiner Anfangslage an bis zur Mündung. Durch Rechnung konnte man hieraus die Drucke bestimmen, welche hinter dem Geschosse herrschen mussten, um die beobachteten Geschwindigkeitsänderungen hervorzubringen.

Zur Bestimmung der Drucke diente der soeben von uns beschriebene und abgebildete Apparat (crusher gauge) von Noble. Zur Ermittelung der Geschwindigkeit diente ein für diesen Zweck besonders construirtes Chronoskop.

Die Fig. 29 giebt eine Vorstellung von diesem eigenthümlichen Apparate und dessen Verbindung mit den am Geschützrohre angebrachten Einrichtungen.

Der Hauptheil des Chronoskopes besteht aus einer Anzahl dünner Scheiben, welche auf einer Axe befestigt sind und durch ein Uhrwerk in ausserordentlich rasche und möglichst gleichförmige Umdrehung versetzt werden. Ein in geeigneter Weise mit diesen Scheiben verbundenes Zählwerk gestattet genau die Zahl der Umdrehungen und damit die Geschwindigkeiten zu bestimmen, mit der sich die Umfänge der Scheiben bewegen.

Die Peripherie der Metallscheiben sind mit präparirtem Papier überzogen und stehen mit der Inductionsrolle eines Ruhmkorff'schen Apparates in Verbindung [1]), während das andere Ende des Drahtes der Inductionsspirale zu einem kleinen Metallstifte führt, welcher dicht vor dem Umfange der Metallscheibe liegt. Der Draht der inducirenden Rolle steht einerseits mit einer Batterie von genügender Stärke und andererseits mit einer Vorrichtung in Verbindung, die von der Seite her an der Stelle in das Geschützrohr eingeschraubt wird, an welcher die Zeit des Vorübergauges des Geschosses bemerkt werden soll.

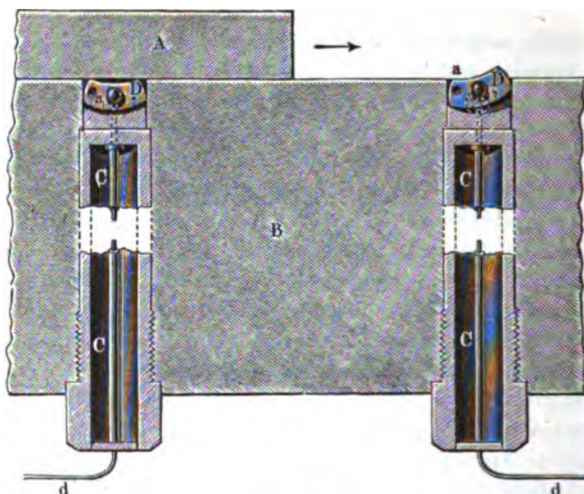
Im Moment, in dem das Geschoss den Ort berührt, an dem ein solcher Cylinder in das Geschützrohr eingeschraubt ist, wird der Strom in

---

[1]) Genaueres sehe man: Dingler's Journal Bd. 195, S. 52, und Bd. 202, S. 338.

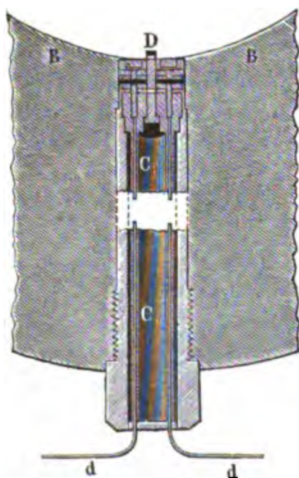
der inducirenden Spirale dadurch unterbrochen, dass der Draht zerschnitten wird. Fig. 27 und 28 erklärt den Mechanismus dieser Vorrichtung. Im Axenschnitte Fig. 27 ist *A* das in der Richtung des Pfeiles

Fig. 27.



sich bewegende Geschoss, *B* die Wand des Geschützes. Der in Fig. 27 vom Geschosse noch nicht berührte Cylinder zeigt die Anfangsstellung der Klappe, welche das Abscheeren des Drahtes bewirkt. Fig. 28 stellt einen zur Rohraxe senkrecht stehenden Verticaldurchschnitt durch einen solchen Apparat dar.

Fig. 28.



Im Momente, in dem das Geschoss die um *a* drehbare Klappe *D* niederdrückt, wird der primäre Strom des Ruhmkorff'schen Apparates unterbrochen und zwischen der Peripherie der rotirenden Scheibe *S* und dem vor derselben befindlichen Stifte *Y* springt ein Inductionsfunken über, welcher auf dem den Umfang der Scheibe umkleidenden Papiere eine sichtbare Spur zurücklässt.

Erreicht das Geschoss einen zweiten solchen Cylinder, so geschieht dasselbe, und auf der benachbarten Scheibe zeichnet sich ein zweiter Punkt ab u. s. f.

Jede Scheibe steht mit einem besonderen Cylinder in Verbindung und besitzt einen eigenen Ruhmkorff'schen Apparat nebst Batterie.

Hat das Geschoss die Mündung verlassen, so arretirt man das Uhrwerk, welches die Scheibenaxe des Chronoskopes bewegt, und sucht die Funkenstellen auf der Peripherie auf. Aus der Stellung dieser Punkte auf den verschiedenen Scheiben zu einander lässt sich dann mit Hülfe der bekannten Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibe die Zeit bestimmen, welche das Geschoss zur Zurücklegung des Weges von einem Cylinder zum anderen in dem Geschützrohre gebraucht hat.

Die grössten Differenzen, welche auf diese Weise bei zwei ganz gleichen Ladungen gemacht worden sind, betrugen 6 Procent. Dies bedingt aber für derartige Versuche jedenfalls eine vollkommen genügende Genauigkeit.

Fig. 29 (a. f. S.) giebt eine Vorstellung von der Anordnung des Apparates. Von dem als Chronoskop dienenden Rotationsapparat 𝔇 ist allerdings nur die Welle *MM* mit den Scheiben $S_1 S_2 \ldots S_{10}$ gezeichnet, hingegen ist der die gleichförmige Rotation bewirkende Mechanismus, sowie das Zählwerk nicht mit abgezeichnet[1]).

𝔄 ist ein Längsschnitt durch das Geschützrohr, hierin ist *B* die Geschützwand, *P* die Pulverladung, *G* das Geschoss, bei *a*, *b*, *c* sind Druckmessapparate (crusher gauges) eingesetzt. In die in die Laufwandung eingebohrten Löcher 1, 2, 3 ... bis 18 können je nach Bedürfniss Chronoskopcylinder oder ebenfalls Druckmessapparate (crusher gauges) eingesetzt werden. Der Chronoskopcylinder 6 z. B. ist mit dem zu ihm gehörigen Ruhmkorff'schen Apparate 𝔅 und mit der Batterie 𝔈, das Inductorium 𝔅 mit dem vor der Scheibe S_5 stehenden Stifte Y_5 verbunden.

Die Resultate, die man aus den Angaben der Druckmesser und von den Ablesungen am Chronoskope herleitet, stimmen zwar leidlich aber nicht vollkommen überein. Dies rührt jedenfalls davon her, dass die Entzündung des Pulvers doch immerhin eine gewisse Zeit zu ihrer Vollendung braucht und nicht ganz gleichmässig nach den verschiedenen Richtungen hin fortschreitet. Es entsteht eine Wellenbewegung nach vor- und rückwärts in den Explosionsproducten, welche so lange dauert, als das Geschoss sich überhaupt im Geschützrohre bewegt. Zumal bei sehr rasch verbrennendem (brisantem) Pulver, in geringerem Maasse bei den langsamer sich entzündenden Pulverarten, erkennt man aus den Angaben der Chronoskope, und auch aus den Ablesungen an den Druckmessvorrichtungen, dass die Geschwindigkeitsänderung des Geschosses derartig erfolgt, als erhielte das Projectil eine Anzahl einzelner Stösse, nicht aber derartig, als würde das Geschoss von einem wie hochgespannter Dampf sich gleichförmig expandirenden Gase fortgeschoben.

---

1) Die Abbildung ist der Abhandlung von Noble und Abel entnommen: On fired gunpowder. Philos. Transact. Bd. 165 (1875), Tafel 18.

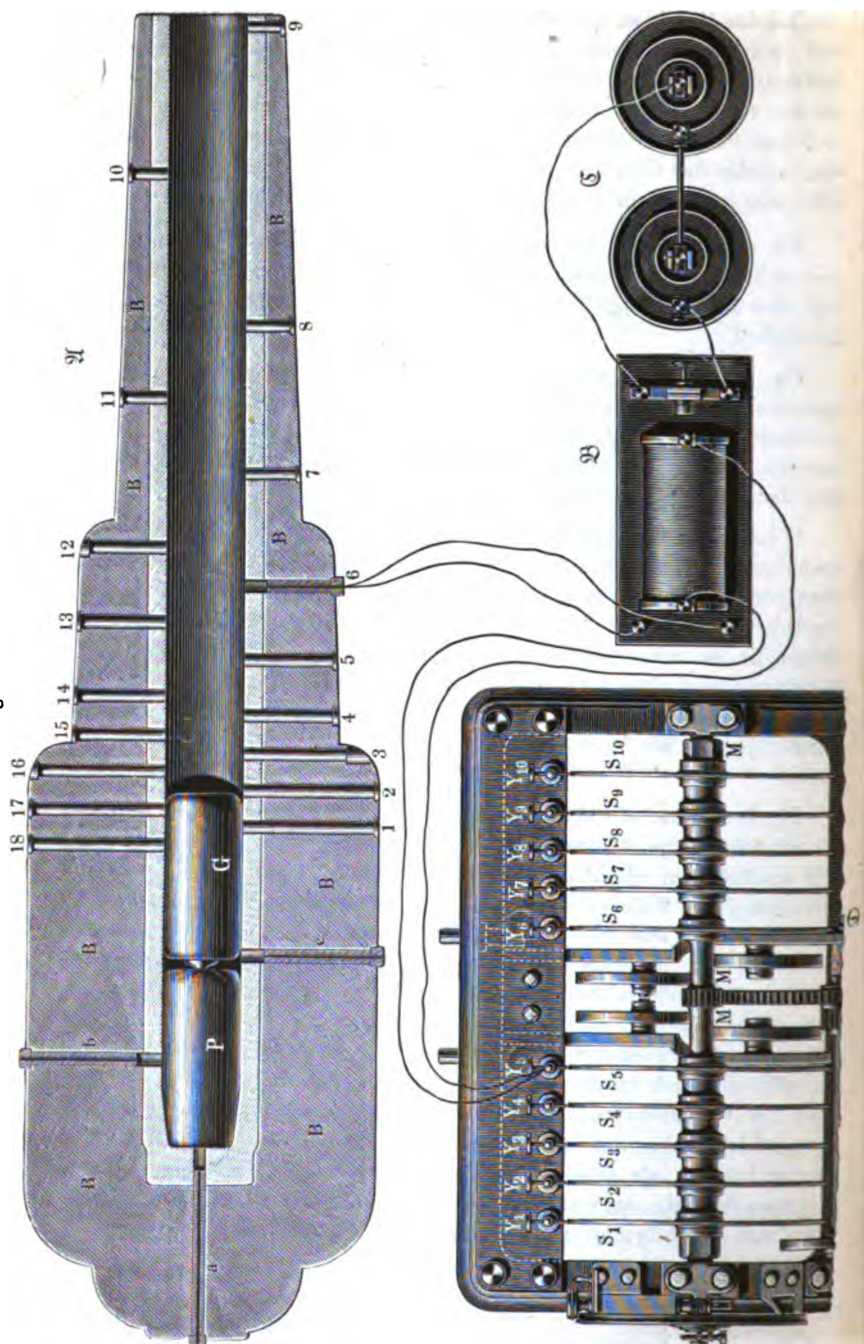


Fig. 29.

Die Einwirkung solcher einzelnen Stösse von ungemein geringer Dauer zeigt sich deutlich in den Differenzen, welche zwischen den Ablesungen an den in den Geschützlauf eingeschraubten Druckmessapparaten und den aus den Angaben des Chronoskopes berechneten Drucken bestehen.

Die Druckmessapparate gestatten nämlich die Maxima abzulesen, welche aufgetreten sind, und die am Chronoskope abgelesenen Geschwindigkeiten sind gewissermaassen die Integrale über die einzelnen dem Projectile mitgetheilten Stösse.

Bei langsam verbrennenden Pulverarten ist eine derartige Entstehung von Wellenbewegungen in den Explosionsproducten in geringerem Grade beobachtet worden, dann stimmen nämlich (ausgenommen den Fall, dass aussergewöhnlich schwere Geschosse angewendet wurden) die Angaben des Druckmessapparates und des Chronoskopes bis auf 5 bis 7 Proc. mit einander überein.

Nachstehende Tabelle enthält die Beobachtungsresultate, die sich bei einem derartigen Versuche aus den Ablesungen am Chronoskope ergeben haben.

Versuch mit einem 10 Zoll (18 Tonnen) Geschütz.

Gewicht des Pulvers (Pebble) 31,75 Kg. Gewicht des Geschosses 136,05 Kg. Geschwindigkeit, mit der das Projectil die Mündung verlässt, 465,4 m.

Vom Projectil im Rohre zurückgelegter Weg	Zeit, welche das Geschoss z. Zurücklegen dieses Weges brauchte	Mittlere Geschwindigkeit zwischen den Beobachtungsstellen	Druck in Atmosphären an der Beobachtungsstelle
0,000 m	0,0000 Sec.		
0,018	0,0027	6,7 m	928 Atmosph.
0,079	0,0038	55,8	2442
0,140	0,0043	118,3	2734
0,201	0,0046	171,3	2575
0,262	0,0050	199,9	2240
0,323	0,0052	221,0	1994
0,445	0,0057	249,9	1725
0,567	0,0062	281,6	1503
0,689	0,0066	304,8	1326
0,811	0,0069	324,6	1178
1,055	0,0076	346,9	975
1,298	0,0083	370,3	836
1,542	0,0089	388,0	723
2,030	0,0101	409,0	565
2,518	0,0112	432,2	455

Man ersieht aus diesen Versuchen sehr deutlich, dass die Verbrennung des Pulvers noch nicht vollständig beendet ist, ehe das Projectil merklich seine Anfangslage verlassen hat, sondern dass erst, nachdem das Geschoss einen Weg von ungefähr 0,15 m im Laufe zurückgelegt hat, der Maximaldruck erreicht wird.

Könnte man die Abhängigkeit zwischen dem vom Geschosse zurückgelegten Wege s und der seit dem Beginn der Bewegung verflossenen Zeit t in der Form:

$$s = f(t)$$

darstellen, so würde:

$$v = \frac{ds}{dt} = f'(t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 27)$$

die Geschwindigkeit des Geschosses im Abstande s von seiner Anfangslage und

$$P = \frac{w}{g} \cdot \frac{d^2 s}{d t^2} = \frac{w}{g} \cdot f''(t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 28)$$

den Druck an dieser Stelle darstellen, wenn w das Gewicht des Projectiles und g die Beschleunigung der Schwere bedeutet. Es ist jedoch Noble und Abel nicht gelungen den ganzen Verlauf der Beobachtungen durch eine einzige empirische Formel auszudrücken [1]).

Für andere Pulverarten und andere Geschütze sind von dem englischen Committee on Explosives ebenfalls ähnliche Versuchsreihen angestellt worden, wie die vorher beschriebenen mit Pebblepulver; dieselben haben in der Hauptsache gleichartige Ergebnisse geliefert, bezüglich deren wir jedoch auf die Originalabhandlungen verweisen müssen, da uns lediglich die physikalische und chemische Seite dieser Fragen interessirt [2]).

7. Vergleich der Versuchsresultate mit den theoretischen Formeln.

Im Nachstehenden wollen wir die wesentlichen Theile der Theorie von Bunsen und Schischkoff, von St. Robert und von Abel und Noble mit den Versuchsresultaten vergleichen.

Der Grundgedanke der Theorie von Bunsen und Schischkoff über die Thätigkeit des Schiesspulvers in den Feuerwaffen, obgleich sie diesen

---

[1]) Für das erste Viertel des Weges, auf dem das Druckmaximum liegt, ist es gelungen durch einen Ausdruck von der Form:

$$s = a \,.\, t^{\alpha + \beta . t + \gamma . t^2}.$$

[2]) Man sehe Noble u. Abel, On fired gunpowder. Philos. Transact. Bd. 165 (1875), S. 117 u. s. f.

Gegenstand nur nebenbei berührt haben, liegt darin, dass sie auf Grund ihrer Versuche annehmen, nur ein Theil der Explosionsproducte des Pulvers befinde sich im gasförmigen Zustande, und die dem Geschosse mitgetheilte kinetische Energie rühre lediglich von der Expansion des gasförmigen Theiles der bei der Entzündung des Pulvers entstehenden Producte her; sie setzen ferner in einer ersten Annäherung voraus, dass diese Ausdehnung der Pulvergase längs einer adiabatischen Curve, also ohne Aufnahme oder Abgabe von Wärme stattfinde.

Bezeichnet man nun, wie bisher mit v' das Volumen der Pulvergase im Geschützrohre in irgend einem Augenblicke und mit v_1' das Anfangsvolumen der Pulvergase, ist ferner p der Druck in dem Momente, in dem das Gasvolum v' ist und p_1 der Anfangsdruck, so würde nach dieser Theorie p durch die Poisson'sche Formel:

$$p = p_1 \cdot \left(\frac{v_1'}{v'}\right)^{\frac{c_p}{c_v}}$$

dargestellt werden.

Bezeichnet nun α das Verhältniss der gasförmigen Explosionsproducte zu den nicht gasförmigen in dem Momente, in dem das Geschoss sich zu bewegen beginnt, und nimmt man an, was allerdings mit den thatsächlichen Verhältnissen nicht vollkommen übereinstimmt, dass das Pulver in diesem Moment bereits vollständig verbrannt sei, so ist:

$$v_1' = v_1 \cdot (1 - \alpha) \qquad v' = v - \alpha \cdot v_1.$$

Hierin ist $v_1 = 1$ der von der Pulverladung eingenommene Raum und v das hinter dem Geschosse befindliche Volumen des Rohres.

Alsdann erhält man:

$$p = p_1 \cdot \left\{\frac{v_1\,(1 - \alpha)}{v - \alpha \cdot v_1}\right\}^{\frac{c_p}{c_v}} \quad \ldots\ldots \quad 29)$$

Setzt man hierin p_1 gleich 6320 Atmosphären, gleich dem Druck, den Noble und Abel bei Verbrennung des Pulvers bei constantem Volumen, also in einem vollständig mit Pulver ausgefüllten geschlossenen Raume gefunden haben, und nimmt man ferner an, was sich ebenfalls aus den Experimenten der eben Genannten ergeben hat, dass

$$\alpha = 0{,}6$$

ist; hält man es ferner für statthaft, sich bei einer derartigen Rechnung der für gewöhnliche Druck- und Volumenverhältnisse gefundenen mittleren specifischen Wärme zu bedienen, so ist:

$$c_p = 0{,}235 \qquad c_v = 0{,}178.$$

Dies giebt in die Gleichung 29) eingesetzt:

$$p = 6320 \cdot \left(\frac{0{,}4}{v - 0{,}6}\right)^{1{,}32} \text{ Atmosphären} \quad \ldots\ldots \quad 30)$$

St. Robert setzt in einer ganz rohen Annäherung, deren Unzulänglichkeit er selbst beweist, voraus, dass die sämmtlichen Explosionsproducte gasförmig seien, und dass bei so hoher Temperatur, wie die sind, welche in Geschützen die Pulvergase voraussichtlich annehmen, die Gase genau das Gay-Lussac'sche und Mariotte'sche Gesetz erfüllen, und dass der Quotient ihrer specifischen Wärmen gleich dem bei einem vollkommenen Gase also $\frac{c_p}{c_v} = 1{,}41$ sei.

Alsdann wäre

$$p = p_1 \cdot \left(\frac{v_1}{v}\right)^{\frac{c_p}{c_v}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 31)$$

wenn man von der Wärmeentziehung durch die Geschützwand, welche während der Expansion stattfindet, absieht. Setzt man hierin die von uns gewählten Constanten ein, so findet man:

$$p = 6320 \cdot \left(\frac{1}{v}\right)^{1{,}41} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 32)$$

In der von Abel und Noble entwickelten Theorie ist bekanntlich darauf Rücksicht genommen, dass während der Expansion der Gase den festen Explosionsproducten Wärme entzogen wird; hingegen ist die Wärmeentziehung durch die Geschützwand und der Verlust an Energie durch Gasausströmungen etc. unbeachtet gelassen. Ausserdem ist auch in dieser Theorie vorausgesetzt, dass die Gase auch unter den in Geschützrohren herrschenden Verhältnissen den bei mittleren Drucken und Temperaturen gültigen Gesetzen Folge leisten.

Die unter diesen Annahmen entwickelte Formel lautete:

$$p = p_1 \cdot \left\{\frac{v_1 \,.\, (1 - \alpha)}{v - \alpha \,.\, v_1}\right\}^{\frac{c_p + \beta \,.\, \lambda}{c_v + \beta \,.\, \lambda}} \quad \ldots \ldots \quad 33)$$

oder nach Einsetzung der auf Seite 480 mitgetheilten Constanten:

$$p = 6320 \cdot \left\{\frac{0{,}4}{v - 0{,}6}\right\}^{1{,}08} \text{ Atmosphären} \quad \ldots \ldots \quad 34)$$

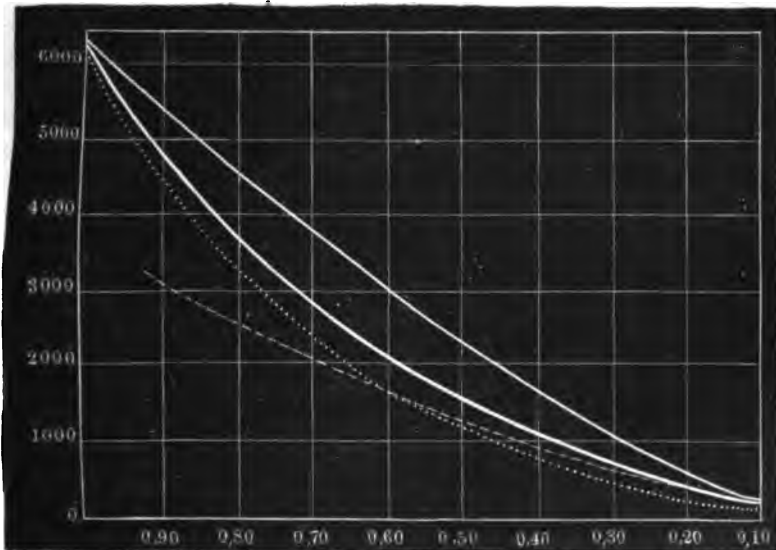
Die Uebereinstimmung der aus diesen Formeln abgeleiteten Drucke mit den Ergebnissen der Beobachtungen zeigt nachstehende Tabelle.

Man erkennt hieraus, dass die aus Bunsen's und Schischkoff's Anschauungen hergeleitete Formel anfänglich weitaus am besten mit den Erfahrungsresultaten in Uebereinstimmung ist; in grösseren Entfernungen von den Anfangslagen des Geschosses jedoch schliesst sich die von Noble und Abel gegebene Formel den Versuchen am besten an. Diese letzteren dürften daher überall da, wo es sich um Rechnungen bei nicht sehr kurzläufigen Feuerwaffen handelt, also für die meisten Fälle der Praxis, die besten Dienste leisten.

Mittlere Dichte der Explosionsproducte	Beobachtete Drucke in einem 18 Tonn. Geschütz	Berechnete Drucke nach Bunsen und Schischkoff Gl. 30	nach St. Robert Gl. 32	nach Abel und Noble Gl. 34
1,0	—	6320 Atmosph.	6320 Atmosph.	6320 Atmosph.
0,9	3099 Atmosph.	4592	5448	4848
0,8	2590	3330	4593	3740
0,7	2136	2416	3822	2877
0,6	1725	1771	3076	2190
0,5	1351	1209	2378	1632
0,4	1013	808	1736	1174
0,3	711	500	1156	793
0,2	446	267	653	474
0,1	—	98	246	209

Nachstehendes Diagramm, Fig. 30, gestattet die beobachteten und die berechneten Werthe bequem mit einander zu vergleichen.

Fig. 30.



Die verticalen Ordinaten sind Drucke in Atmosphären, die horizontalen Abscissen die Dichten der Explosionsproducte. Die oberste Curve repräsentirt den Zusammenhang zwischen Druck und Dichte nach Gleichung 32 (St. Robert), die zweite nach Gleichung 34 (Noble u. Abel). Die punktirte Linie stellt diese Beziehung nach Gleichung 30 (Bunsen) und die gestrichelte Curve die in einem 18 Tonnen Geschütze beobachteten Werthe dar.

8. Schiesspulver mit abweichenden Zusammensetzungen.

Da wir uns im Vorhergehenden nur mit denjenigen explosiven Gemischen beschäftigt haben, welche für gewöhnlich unter dem Namen Schiesspulver für Militärzwecke, für industrielle Arbeiten in Erde und Stein bei Sprengungen vorzugsweise Anwendung finden, so ist noch eine Anzahl sehr ähnlicher Gemische übrig geblieben, deren Zusammensetzung zwar eine abweichende, deren Wirkung aber auf Vorgängen beruht, welche den bei gewöhnlichem Pulver besprochenen ausserordentlich ähnlich sind.

Zunächst hat man den Kalisalpeter durch den billigeren Natronsalpeter ersetzt, im Uebrigen aber die Mischungsverhältnisse beibehalten, so dass zur Verbrennung des Schwefels und Kohlenstoffs die gleiche Sauerstoffmenge zur Verfügung stand [1]). Bei gleichen Aequivalenten muss, da die Wärmetönungen für die Kali- und Natronsalze nicht merklich verschieden sind, die gleiche Wärmemenge bei der Entzündung erzeugt werden, und ebenso wird, da man wohl berechtigt ist eine gleiche Zersetzungsweise dieses Pulvers unter sonst gleichen Verhältnissen vorauszusetzen, die pro Aequivalent entwickelte Gasmenge die gleiche sein. Bezieht man jedoch diese beiden maassgebenden Zahlen auf gleiche Gewichte, so stellen sich für Natronpulver die Verhältnisse wesentlich günstiger, da das Atomgewicht des Natriums erheblich kleiner, als das des Kaliums ist [2]).

Hatte man die Ersetzung des Kalisalpeters im Schiesspulver durch Natronsalpeter wohl wesentlich aus Gründen der Wohlfeilheit in's Auge gefasst, so hatte die Ersetzung der salpetersauren Salze durch chlorsaure und überchlorsaure Salze vorzugsweise den Zweck Pulversorten herzustellen, welche leichter entzündlich waren, und welche durch raschere Abbrennung heftigere Wirkungen hervorbringen. Aus dem Vergleich der Atomgewichte ergiebt sich leicht, dass die Chlorate auf gleiche Gewichtsmengen zwar weniger Sauerstoff enthalten als die Nitrate, bekanntlich geben aber die ersteren ihren Sauerstoff viel leichter ab, als die letzteren. — Die unter Zumischung von Chloraten hergestellten Pulversorten zeichnen sich daher durch sehr brisante Wirkungen aus.

Berthelot [3]) nimmt für ein Chloratpulver folgende Zusammensetzung nach Gewichtstheilen an:

---

[1]) Zumal bei den Arbeiten am Suezcanal ist mit einer wesentlichen Kostenersparniss Natronpulver mit Erfolg verwendet worden. Leider stellt sich einer ausgedehnteren Verwendung die grosse Hygroskopicität dieses Pulvers entgegen.

[2]) Genaueres über die in der Praxis verwendeten Mischungsverhältnisse und über die Ersetzung des Kalisalpeters durch Barytsalpeter sehe man: E. v. Meyer, Die Explosivkörper (Handbuch der chemischen Technologie von Bolley-Birnbaum, Bd. 6, dritte Gruppe, Abtheil. 2), Braunschweig, Vieweg u. Sohn 1874, S. 5 bis 8.

[3]) Berthelot, Mémoire sur la force de la poudre et des matières explosives. Ann. d. chim. et d. phys. 4. Serie. Bd. 23, S. 242.

Kaliumchlorat	75,0
Schwefel	12,5
Kohle	12,5

und glaubt, dass dieses Gemisch und seine Zersetzung sich durch folgende Formel ausdrücken lasse:



$$3\,(KClO_3) + 2\,S + 5\,C = 3\,KCl + 2\,SO_2 + 5\,CO.$$

Gewiss ist mindestens die Formel für die Verbrennungsproducte äusserst hypothetisch, da, soviel uns bekannt, Analysen der Explosionsproducte für eine Verbrennung bei constantem Volumen nicht vorliegen. — Unter Annahme der Richtigkeit obiger Formel und bei Zugrundelegung der Berthelot'schen Zahlen für die Wärmetönungen berechnet man eine Wärmeentwickelung von 972 Calorien pro Kilogramm und bei 0^0 und 760 mm Druck ein Gasquantum von 318 l. Diesen Zahlen nach würde sich allerdings eine wesentliche Ueberlegenheit der Chloratpulver über die Nitratpulver ergeben.

Diese Pulver sind viel leichter entzündlich als die Nitratpulver, schon ein darauf geführter Schlag mit dem Hammer genügt, um die Explosion herbeizuführen, deshalb pflanzt sich die eingeleitete Verbrennung auch sehr rasch auf benachbarte Partien des Pulvers fort. Die Zersetzungsproducte sind ferner wahrscheinlich alle einfacher und stabiler, als die des gewöhnlichen Pulvers; KCl, SO_2 und CO sind unzweifelhaft beständigere Verbindungen, als K_2SO_4, K_2CO_3 und CO_2; die Dissociationserscheinungen werden daher bei gleicher Temperatur und gleichen Druckverhältnissen geringer sein, als bei den Explosionsproducten des Schiesspulvers. In Folge der rascheren Entzündung, der höheren Temperatur und grösseren entwickelten Gasmassen wird der Anfangsdruck beim Chloratpulver verhältnissmässig höher, und wegen der geringeren Wirkung der Dissociation wird das Ansteigen und die Abnahme des Druckes rapider sein, als beim Nitratpulver; dies erklärt aber vollkommen die so erheblich brisantere Wirkung dieser Pulversorten. — Für den praktischen Gebrauch ist dies nicht immer ein Vortheil, in Feuerwaffen sind z. B. sehr brisante Explosivkörper nicht zu gebrauchen, weil sie, statt das Geschoss zu bewegen, die Läufe zertrümmern; ausserdem ist die Herstellung, der Transport und die Handhabung solcher leicht entzündlichen Pulversorten zu gefährlich, um eine umfangreichere Verwendung in der Technik zu gestatten [1]).

---

[1]) Genaueres über die Pulver mit Kaliumchlorat sehe man: E. v. Meyer, Die Explosivkörper (Bolley-Birnbaum, Handbuch der Technologie Bd. 6, dritte Gruppe, Abtheil. 2), Braunschweig, Vieweg u. Sohn 1874, S. 8.

9. Die explosiven Gasgemische.

Den bisher besprochenen explosiven Gemischen fester Körper sind in gewissem Sinne ähnlich die explosibeln Gasgemische. Auch bei diesen wird bei Einleitung der Verbindung durch Entzündung eine erhebliche Wärmemenge entwickelt, jedoch ist in diesen Fällen bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur das Volumen der Explosionsproducte von dem der ursprünglichen Substanzen meist nicht sehr erheblich verschieden, in manchen Fällen sogar kleiner, als das des ursprünglichen Gemisches. Die entwickelten Wärmemengen sind in fast allen Fällen ausserordentlich hoch, wie dies die im Folgenden mitgetheilte Tabelle deutlich zeigt; die mechanische Wirkung hingegen, welche diese explosiven Gemische hervorbringen können, sind verhältnissmässig gering, einestheils weil ihr Volumen an sich sehr gross ist, und anderentheils weil keine erhebliche Volumenvergrösserung, welche die Wirkung der Wärme vergrössern würde, stattfindet, und endlich weil, wie dies Bunsen überzeugend dargethan hat, bei Bildung complicirterer Producte aus einfacheren Bestandtheilen der Eintritt einer energischen Dissociation dem Ansteigen der Temperatur und des Druckes sich bald hindernd in den Weg stellt.

Wir entnehmen nachstehende Tabelle einer Abhandlung Berthelot's [1]).

Zusammensetzung des explosiven Gemisches	Von 1 kg entbundene Wärmemenge	Gasvolumen bei 0^0 u. 760 mm, welches 1 kg einnimmt:	
		Vor der Explosion	Nach der Explosion
$H_2 + O$ [2])	3 280 Cal.	1,86 cbm	1,24 cbm
$CO + O$	1 570	0,75	0,50
$CH_4 + 4O$	2 375	0,84	0,84
$C_2O_4 + 6O$	2 530	0,72	0,72
$C_2H_2 + 5O$	2 800	0,74	0,63
$C_2H_6 + 7O$	2 300	0,70	0,78
$C_4H_8 + 7O$	2 450	0,63	0,72
$C_4H_{10}O + 12O$ (Aetherdampf)	2 400	0,59	0,75
$C_6H_6 + 15O$ (Benzindampf)	2 300	0,60	0,63
$C_2N_2 + 4O$	2 300	0,58	0,58

[1]) Berthelot, Sur la force des mélanges gaseux détonants. Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 22, S. 130. Da es sich im vorliegenden Falle nur um einen angenäherten Vergleich handelt, sehen wir davon ab, die genaueren Zahlen Thomsen's in den von diesen untersuchten Fällen einzuführen.

[2]) Die Wärmetönung bei Bildung gasförmigen Wassers ist hier zu 59000 Calorien angenommen.

Man bemerkt zunächst, dass die entwickelten Wärmemengen keine grossen Differenzen zeigen und für die meisten Kohlenwasserstoffe und das Cyangas nahezu gleich gross sind. Die grösste Zahl, das ist die für Wasserstoff-Sauerstoff gefundene, ist ungefähr fünf Mal so gross als die für Schiesspulver (620 Cal.), und mehr als das Zweifache der bei Explosion des gleichen Gewichtes Nitroglycerin frei werdenden Wärme (1300 Cal.). Die hervorgerufenen Druckmaxima sind bekanntlich, wie Bunsen direct gemessen hat [1]), ausserordentlich gering, denn sie betragen bei Verbrennung von Wasserstoff-Sauerstoff bei constantem Volumen nur 9,7 Atmosphären und beim Kohlenoxyd-Sauerstoff Knallgas nur 10,3 Atmosphären. Mischt man den explosiven Gasgemischen indifferente Gase bei, so sinken die Drucke noch tiefer, weil die Temperatur nicht so hoch steigen kann, wie in reinen Knallgasen; das zugemischte Gas muss alsdann durch die gleiche Wärmemenge mit erwärmt werden. Auch ist bekanntlich, wie ebenfalls die Untersuchungen Bunsen's überzeugend dargethan haben, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung bei diesen Gasgemischen eine äusserst geringe (Wasserstoffknallgas bei Atmosphärendruck 34 m pro Secunde, Kohlenoxyd-Sauerstoff 1 m) im Vergleich zu der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Entzündung in anderen Explosivsubstanzen verbreitet (5000 bis 6000 m pro Secunde bei comprimirter Schiessbaumwolle und Nitroglycerin).

Die Gasgemische bleiben hinsichtlich ihrer mechanischen Wirkung daher weitaus hinter den festen und flüssigen Explosivkörpern zurück. Wollte man dieselben angenähert gleich wirkungsfähig machen, so müsste man dieselben, ehe sie zur Verwendung kommen, sehr stark comprimiren; einem solchen Verfahren dürften sich jedoch wiederum erhebliche praktische Schwierigkeiten hindernd in den Weg stellen.

Die Betrachtung der explosiven Gasgemische zeigt deutlich, dass die Fähigkeit in sehr kurzer Zeit eine grosse Wärmemenge zu entbinden, allein nicht genügt, um einer Substanz die Eigenschaften eines kräftigen Explosivkörpers zu verleihen; es gehört ausserdem dazu, dass das Volumen der Explosionsproducte beträchtlich grösser ist, als das der ursprünglichen Substanz. — Soll der betreffende Körper sich durch besonders brisante Wirkung auszeichnen, so muss die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung sehr gross und die entstehenden Körper müssen sehr einfach und beständig sein, so dass das rapide Ansteigen und Abfallen des Druckes nicht merklich durch eintretende Dissociationserscheinungen gemildert werden kann.

10. Chlor- und Jodstickstoff.

Der wichtigste Unterschied zwischen den bisher von uns besprochenen Explosivkörpern und den im Nachstehenden vom Standpunkte der

[1]) Man sehe die Bunsen'schen Versuchsresultate, dieses Buch Bd. 2, II, C, 9, S. 424.

mechanischen Wärmetheorie aus zu behandelnden beruht darin, dass, während es sich vorher um Gemische verschiedener Substanzen handelte, die grosse Mengen chemischer Affinität in einer Form besassen, welche leicht auslösbar in sehr kurzer Zeit in Wärme umgesetzt werden kann, nunmehr einheitliche chemische Verbindungen zu betrachten sind, welche ein äusserst labiles chemisches Gleichgewicht besitzen, bei ihrer Zersetzung in einfachere Verbindungen unter sonst gleichen Verhältnissen ein beträchtlich grösseres Volumen beanspruchen und gleichzeitig bedeutende Wärmemengen entwickeln.

Die beiden Verbindungen Chlorstickstoff und Jodstickstoff zeichnen sich vor anderen Explosivkörpern besonders dadurch aus, dass ihre Zersetzungsproducte Elemente sind, welche einer Dissociation nicht fähig sind. Trotz der im Vergleich zu anderen Explosivkörpern verhältnissmässig nicht sehr grossen Wärmemenge und nicht ungewöhnlichen Volumenvergrösserung gehören daher diese beiden Substanzen doch zu den brisantesten, welche überhaupt bekannt sind.

Chlorstickstoff und ebenso der Jodstickstoff detoniren bekanntlich, indem sie nach den Formeln:



$$NCl_3 = N + 3\,Cl$$

respective



$$NJ_3 = N + 3\,J$$

in ihre Elemente zerfallen [1]).

Die im ersten Falle entwickelte Wärmemenge ist von Deville und Hautefeuille zu 316 Calorien pro Kilogramm bestimmt worden. Ausserdem entwickelt ein Kilogramm 370 Liter Gas (bei 0° und 760 mm), die Volumenvergrösserung beträgt daher, da die Dichte des Chlorstickstoffs ungefähr gleich 1,66 ist, nahe das 620fache.

Beim Pulver betragen die entsprechenden Zahlen 620 Calorien und 215 Liter; die Gesammtenergie des Pulvers ist jedenfalls nicht wesentlich geringer, als die des Chlorstickstoffs; in Folge der leichten Entzündlichkeit (bei circa 100°) und der hiermit zusammenhängenden äusserst raschen Fortpflanzung der Zersetzung durch die ganze Masse und wegen des äusserst raschen Ansteigens des Druckes und der ausserordentlich raschen Abnahme desselben, welche durch keine Dissociationserscheinungen verzögert wird, sind die auftretenden Druckdifferenzen und damit die zerstörenden Wirkungen auf die nächste Umgebung unvergleichlich viel grösser, als bei den meisten anderen Explosivkörpern. — Bei sehr plötzlichen Volumenvergrösserungen genügt die Trägheit der geringsten Masse, welche der Entwickelung der Gase sich entgegenstellt, um enorme Drucksteigerungen zu veranlassen. Daher ist es erklärlich, dass die Bedeckung von Chlorstickstoff mit einer ganz dünnen Schicht Wasser, die Einhüllung

[1]) Nach seinem Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure, mit dem der Jodstickstoff Chlorjod und Chlorammonium giebt, glaubt man für Jodstickstoff die Formel $J_3N.H_3N$ annehmen zu müssen.

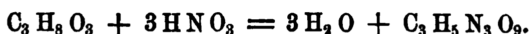
in ein dünnes Metallblech genügt, um die verheerendsten Wirkungen bei der Explosion zu veranlassen. Selbst die Einleitung der Explosion unterhalb der Oberfläche genügt schon zu diesem Zwecke, da alsdann die Trägheit der oberen Schichten genügenden Widerstand darbietet, um eine Zersetzung mit furchtbarer Detonation herbeizuführen.

Wenn der Druck so enorm rasch steigt, dass die umgebenden Körper nicht Zeit haben sich merklich in Bewegung zu setzen, so bieten sie, auch wenn diese Hindernisse durch Flüssigkeiten oder selbst Gase gebildet werden, ähnliche Widerstände dar, wie feste Körper.

Ueber die explosiven Eigenschaften des Jodstickstoffs ist wenig bekannt, da sich diese Substanz in trockenem Zustande fast gar nicht verwenden lässt, ohne bei der leisesten Berührung zu detoniren. — Auch über die bei seiner Zersetzung frei werdende Wärme- und Gasmenge sind Zahlwerthe bis jetzt nicht publicirt. Die geringste Erschütterung der Luft in der Nähe von trockenem Jodstickstoff, der bekanntlich ein fester Körper ist, z. B. das Zuschlagen einer Thür im Aufbewahrungsraume genügt, um das Detoniren dieses äusserst empfindlichen Explosivkörpers herbeizuführen. Seine Wirkung scheint der des Chlorstickstoffs sehr nahe zu stehen, vielleicht sogar noch etwas rapider zu verlaufen als bei jenem; die Gesammtenergie ist jedoch vermuthlich eher geringer [1].

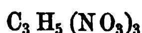
11. Nitroglycerin.

Dieser nach dem Pulver für die Technik wichtigste Explosivkörper entsteht durch Einwirkung sehr concentrirter Salpetersäure (man mischt, um die letzten Theile Wasser zu entziehen, der Salpetersäure concentrirte Schwefelsäure zu) auf Glycerin. Die Bildung geschieht nach der Formel:



$$C_3H_8O_3 + 3\,HNO_3 = 3\,H_2O + C_3H_5N_3O_9.$$

Der Name Nitroglycerin ist, obgleich in der Praxis vollkommen eingebürgert, falsch, da man diese Substanz nicht als einen Nitrokörper, sondern vielmehr als einen neutralen Salpetersäureäther des dreiatomigen Alkohols Glycerin anzusehen hat. Die rationelle Formel wird daher:



$$C_3H_5(NO_3)_3$$

zu schreiben sein [2].

[1] Ausgedehntere Versuche mit Jodstickstoff hat, soviel mir bekannt geworden, nur Abel ausgeführt. Man sehe: Nouvelles études sur les proprietés des corps explosibles. Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 21, S. 129.

[2] Genaueres hierüber sehe man: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 105, S. 254. Ueber die Darstellung, Transport, Anwendung des Nitroglycerins findet man ausführliche Mittheilungen und zahlreiche Quellenangaben in: E. v. Meyer, Die Explosivkörper (Bolley-Birnbaum, Handbuch d. chem. Techn. Bd. 6, Gruppe 3, Abtheil. 2), Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1874, S. 51 bis 82.

Die Zersetzung des Nitroglycerins ist noch nicht genau bekannt; die von Berthelot gegebene Formel:



$$2\,C_3H_5(NO_3)_3 = 12\,CO_2 + 5\,H_2O + 6\,N + O$$

ist nur eine hypothetische.

Hiernach berechnet Berthelot die bei Zersetzung von 1 Kilogramm frei werdende Wärme zu 1786 Calorien, während Roux und Sarrau aus Versuchen mit Dynamit in guter Uebereinstimmung mit obiger Angabe 1720 Calorien gefunden haben [1]). Ein Kilogramm würde nach der Berthelot'schen Zersetzungsformel 710 Liter Gas (bei 0° und 760 mm) entwickeln. Die Volumenvergrösserung würde das 1140fache betragen, da die Dichte des Nitroglycerins ziemlich hoch ist, nämlich 1,6. Das Product des Gasvolumens und der Wärmemenge ist demnach das weitaus grösste, was bei irgend einer explosiven Substanz vorkommt. In der That ist dieser Körper wohl auch unter allen Explosivkörpern der energischste. Durch Anwendung desselben hat man im eigentlichen Sinne des Wortes Berge versetzt, die stärksten Eisenmassen zertrümmert und ungeheure Gewichte weithin fortgeschleudert.

Auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung ist eine ziemlich hohe, sie beträgt nämlich nach den Untersuchungen Abel's [2]), die er unter Anwendung des früher von uns (S. 486) beschriebenen Chronoskopes angestellt hat, für reines Nitroglycerin ungefähr 1700 m pro Secunde; die Entzündungsgeschwindigkeit des Dynamits, d. i. einer Mischung von Nitroglycerin mit Infusorienerde wurde noch grösser gefunden, dieselbe erreichte die enorme Zahl von 6000 bis 6500 m pro Secunde.

Obgleich in Folge dieser angeführten Eigenschaften das Nitroglycerin ein brisanter Explosivkörper ist, ähnlich wie Chlorstickstoff, so zeigt er andererseits wenn auch in wesentlich grösserem Maassstabe Eigenthümlichkeiten, welche den vom Pulver hervorgebrachten sehr ähnlich sind. Zumal bei Verwendung von Nitroglycerin in Sprenglöchern bricht und verschiebt es zwar sehr erhebliche Gesteinsmassen, aber es zertrümmert und zerstäubt dieselben nicht, auch bewirkt es häufig gewaltige Fortschleuderungen, während die vorzugsweise brisanten Sprengmittel bei der Detonation ihre ganze Umgebung in Staub verwandeln, ohne hingegen grössere Stücke weithin fortzuschleudern.

Auch diese durch zahlreiche Erfahrungen hinreichend sicher gestellte Thatsache kann von den bisher festgehaltenen Gesichtspunkten aus leicht erklärt werden. In den Explosionsproducten des Nitroglycerins sind vorzugsweise Kohlensäure und Wasser, gelegentlich auch Stickoxydul nachgewiesen worden [3]). Dies sind Verbindungen, welche fähig sind, bei

[1]) Man sehe Ann. de chim. et de phys. 5. Serie. Bd. 9, S. 163.

[2]) Abel, Etudes sur les corps explosibles. Ann. de chim. et de phys. 5. Serie. Bd. 2, S. 190.

[3]) Man sehe die Analyse von L'Hôte in: Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 178, S. 349.

hohen Temperaturen dissociirt zu werden, und man kann daher vermuthen, dass ein sehr rapides Ansteigen des Druckes und selbst vielleicht das Eintreten der theoretisch möglichen Maximaldrucke und ebenso eine sehr rasche Abnahme des erreichten Druckes durch stattfindende Dissociationserscheinungen verhindert wird.

Der Umstand, dass der Transport und die Anwendung des flüssigen Sprengöles mit vielen Gefahren und sonstigen Unzuträglichkeiten verknüpft war, machte es dringend wünschenswerth, demselben irgend eine feste Form zu geben. Dies erreichte (1866) Noble dadurch, dass er das Sprengöl mit einer sehr leichten, mehlartigen Infusorienerde zusammenkneten liess. Die auf diese Weise entstehenden teigartigen Massen, welche ungefähr 77 bis 75 Proc. Nitroglycerin und 23 bis 25 Proc. Kieselguhr enthalten, werden jetzt fast ausschliesslich in der Praxis verwendet und führen den Namen Dynamit. Diese Substanz verbrennt, wie das reine Nitroglycerin, durch eine Flamme an der Oberfläche entzündet, nur langsam ab. Um Zersetzung mit Detonation herbeizuführen, muss beim reinen Präparate und beim Dynamit die Entzündung durch die Explosion eines kräftigen Zündhütchens (Patentzünder) bewirkt werden.

Durch Stoss und Schlag wird reines flüssiges Sprengöl sehr leicht entzündet, Dynamit hingegen ist gegen Erschütterungen ziemlich unempfindlich, und selbst die heftigsten Hammerschläge veranlassen nur die Explosion der unmittelbar getroffenen Theile, während die benachbarten unentzündet fortgeschleudert werden [1]). Die Möglichkeit, die teigartige Masse in fertige Patronen verdichtet zur Anwendung bringen zu können, erleichtert den Gebrauch dieses Explosivpräparates ausserordentlich [2]).

Abel hat durch besondere umfängliche experimentelle Untersuchungen den Einfluss festzustellen gesucht, den die Beimengung indifferenter Stoffe zu einem Explosivkörper auf die Wirksamkeit und Entzündlichkeit desselben im Allgemeinen ausübt und sich in diesem Sinne auch besonders eingehend mit dem Dynamit beschäftigt. Zunächst stellte sich hinsichtlich dieses Einflusses ein erheblicher Unterschied heraus, je nachdem der Explosivkörper fest oder flüssig war und die indifferente Beimengung den einen oder den anderen dieser Aggregatzustände besass. Mengt man, wie beim Dynamit, einem flüssigen Präparate feste Körper in Pulverform bei, so wird dadurch die Continuität der explodirenden Substanz nicht aufgehoben, die eingeleiteten Detonationen können sich daher, da sich immer Berührungspunkte genug darbieten, in einem derartigen Gemische ebenso gut fortpflanzen, wie im reinen Präparate.

---

[1]) Umfängliche Versuche verschiedener Physiker, Chemiker und Ingenieure über die Ungefährlichkeit des Dynamits findet man zusammengestellt in der Schrift von J. Trauzl: Ueber explosive Nitrilverbindungen, insbesondere Dynamit. Paris, 1871.

[2]) Die verschiedenen Methoden der Anwendung des Dynamits in der Technik findet man übersichtlich geordnet mitgetheilt in: E. v. Meyer, Die Explosivkörper (Bolley-Birnbaum, Handb. d. chem. Technol. Bd. 6, Gruppe 3, Abtheil. 2), Braunschweig, Vieweg u. Sohn 1874, S. 66 bis 75.

Hätte man hingegen umgekehrt eine feste indifferente Substanz einem explosiblen Präparate beigemischt, welches selbst fest ist, so würden zumeist die Theilchen des letzteren dadurch vollständig von einander getrennt werden. Die eingeleitete Entzündung würde daher an ihrer Verbreitung wesentlich gehindert werden, theils durch die Verminderung der Berührungspunkte des entzündlichen Körpers, theils durch den Widerstand, welchen die indifferenten Körner der Fortpflanzung der Detonation durch Abkühlung entgegenstellen.

Faserige oder pulverförmige Explosivpräparate erhalten durch Eintritt von Flüssigkeit in die kleinsten capillaren Zwischenräume eine grössere Stetigkeit; die Theile des festen Körpers können daher einem Stosse weniger leicht ausweichen, und Erschütterungen werden in dem angefeuchteten Präparate leichter fortgepflanzt, als im trockenen.

Die Beimengung von Kieselguhr (auch Thonerde, Zucker etc. sind verwendet worden) würde die Wirkungsfähigkeit des flüssigen Explosivkörpers nicht beeinträchtigen, sobald nur die Masse der zugemischten Substanz nicht so gross wird, dass dadurch die Temperatur, bis zu welcher die ganze Masse erhitzt wird, wegen der Miterwärmung der Beimengung so tief sinkt, dass die Entzündung sich nicht mehr fortpflanzen kann, oder so gross, dass durch Aufhebung der Stetigkeit der flüssigen Verbindung der raschen Ausbreitung der Detonation Hindernisse in den Weg gelegt werden.

Die entwickelte Gesammtenergie kann durch indifferente Beimengungen nicht vermindert werden, sicher wird jedoch die Temperatur erniedrigt, da die Anzahl entbundener Wärmeeinheiten beim Dynamit auch die indifferente Substanz mit erwärmen muss. Kieselguhr besitzt nahezu dieselbe specifische Wärme, wie die gasförmigen Explosionsproducte des Sprengöles bei constantem Volumen; Temperatur und Maximaldruck werden daher bei Explosion von Dynamit ungefähr um $^1/_4$ geringer sein, als wenn man die im Dynamit enthaltene Menge reinen Nitroglycerins in einem gleich grossen Raume allein entzündet hätte. In Folge davon ist die Wirkung des Dynamits geringer, als die des reinen Sprengöles. Wegen der Miterwärmung der indifferenten Beimengung müssen zur Entzündung des Dynamits auch stärker geladene Zündhütchen verwendet werden, als zur Einleitung der Explosion beim reinen Nitroglycerin.

Bei der Expansion der Explosionsgase giebt aber die feste Kieselsäure in ähnlicher Weise ihre Wärme ab, wie die festen Rückstände beim Pulver.

Sehr auffällig ist es, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung in nebeneinander gelegten Dynamitpatronen ungemein viel beträchtlicher, nämlich gleich 5900 bis 6500 m gefunden worden ist, als in flüssigem Nitroglycerin, worin sie unter genau denselben Verhältnissen nur ungefähr 1700 m beträgt. — Die Entzündung geschah in beiden Fällen durch die Explosion eines mit reinem Knallquecksilber gefüllten Zündhütchens.

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird dieser charakteristische Unterschied durch den verschiedenen Aggregatzustand beider Substanzen hervorgerufen. Dynamit ist eine dick breiartige, kaum knetbare Masse, welche sich angenähert wie ein fester Körper verhält. Die sich entwickelnden gasförmigen Explosionsproducte finden daher bei ihrer Entstehung erhebliche Widerstände, wenn sie nicht gerade zufällig an der Oberfläche gebildet werden. Bei dem flüssigen Nitroglycerin können die benachbarten Theilchen in Folge ihrer grösseren Beweglichkeit und Elasticität leichter sich der Einwirkung der heissen gasförmigen Explosionsproducte entziehen, wenn die Umhüllung der Flüssigkeit nicht eine sehr feste ist. — Versuche über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in fest eingeschlossenen Massen beider Explosivkörper liegen nicht vor. Höchst wahrscheinlich wäre der Unterschied geringer ausgefallen und man hätte die Fortpflanzungsgeschwindigkeit überhaupt grösser gefunden, wenn man die Explosionsproducte am Entweichen in die freie Atmosphäre gehindert und gezwungen hätte, das ursprüngliche Volumen des Explosivkörpers beizubehalten [1]).

Im Anschluss an Dynamit könnten wir noch einige Gemische von Nitroglycerin mit anderen Substanzen behandeln, welche unter dem Namen Lithofracteur, Dualin, Fulminatin etc. in der Technik im Gebrauch sind. Bei allen diesen Präparaten handelt es sich um Beimengungen von Kohle, Schiesspulver, Salpeter, Sägespänen zu Nitroglycerin etc. — Allerdings wird durch die Zumischung von Substanzen, welche selbst chemische Veränderungen bei der Entzündung zu erleiden im Stande sind, sowohl die überhaupt entwickelte Wärmemenge, als auch die producirte Gasmenge, deren Zusammensetzung und Eigenschaften, also der ganze Verlauf des Explosionsprocesses geändert, immerhin dürften jedoch diese Gemische vom theoretischen Standpunkte aus kaum zu wesentlich neuen Betrachtungen Anlass geben [2]).

12. Schiessbaumwolle.

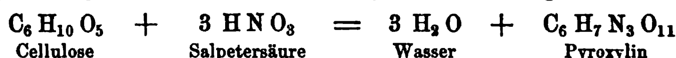
Wenn man Holzfaser (Cellulose) längere Zeit hindurch mit einem Gemische von sehr concentrirter Salpetersäure und ebenso concentrirter Schwefelsäure behandelt, so tritt aus dem Atomcomplex Wasser aus und dafür ein Salpetersäurerest ein. Es wird auf diese Weise ein kräftiger

---

[1]) Genaueres über den Einfluss der Art der Entzündung und der Art der Umhüllung der explosiven Körper auf den Verlauf der Zersetzung sehe man in Cap. 15, S. 513.

[2]) Genaueres über diese Substanzen sehe man in: E. v. Meyer, Die Explosivkörper (Bolley-Birnbaum, Handb. der chem. Technologie Bd. 6, Gruppe 3, Abtheilung 2), Braunschweig, Vieweg u. Sohn 1874, S. 77.

Explosivkörper, das Pyroxylin (Trinitrocellulose, Schiessbaumwolle), wie man jetzt allgemein annimmt, nach folgender Formel gebildet:



$$\underset{\text{Cellulose}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3\,HNO_3} = \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} + \underset{\text{Pyroxylin}}{C_6H_7N_3O_{11}}$$

Aus dem Verhalten dieser Substanz gegen concentrirte Schwefelsäure, verdünnte Kalilauge, Eisenchlorür etc. glaubt Béchamp schliessen zu dürfen, dass man es mit einem Aether der Salpetersäure zu thun habe.

Die Analysen stimmen mit den nach obiger Formel theoretisch geforderten Mengen der einzelnen Elemente gut überein.

Zusammensetzung der Schiessbaumwolle in Gewichtsprocenten.

Bestandtheile	Nach der Formel	Schönbein	Fehling	Crum
C	24,2	27,4	25,9	24,7
H	2,4	3,5	3,7	2,5
N	14,1	14,3	10,0	13,8
O	59,3	54,8	60,4	59,0

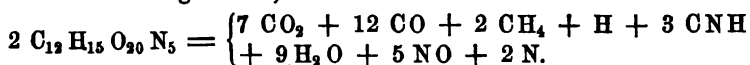
Die Zersetzungsproducte fallen, wie bei den meisten Explosivkörpern verschieden aus, je nach der Art der Zersetzung. Bei einer Verbrennung im Vacuum oder in freier Luft findet eine langsamere und unvollkommenere Zersetzung statt, als bei einer Detonation in einem geschlossenen Raume. Zumal die Versuche von Karolyi [1]) haben dies überzeugend dargethan.

Zersetzungsproducte der Schiesswolle in Volumenprocenten.

Explosionsproducte	Im Vacuum verbrannt	In einem geschlossenen Gefässe explodirt
Kohlenoxyd	28,6	29,0
Kohlensäure	19,1	20,8
Grubengas	11,2	7,2
Stickoxyd	8,8	—
Wasserdampf	21,9	25,3
Wasserstoff	—	3,2
Stickstoff	8,6	12,7
Unverbrannter Rückstand (Kohle)	1,8	1,8

[1]) Dingler's Polytechn. Journal Bd. 169, S. 428.

Die Zersetzung der Schiessbaumwolle hat nur Berthelot und zwar auf überaus hypothetischer Grundlage durch nachstehende Formel theoretisch darzustellen gesucht[1]:



$$2\,C_{12}H_{15}O_{20}N_5 = \begin{cases} 7\,CO_2 + 12\,CO + 2\,CH_4 + H + 3\,CNH \\ + 9\,H_2O + 5\,NO + 2\,N. \end{cases}$$

Hiernach berechnet er die von einem Kilogramm entwickelte Wärmemenge zu ungefähr 630 Calorien und das Volumen der Explosionsproducte bei 0° und 760 mm (Wasser gasförmig) zu 800 Liter. Erheblicher Werth dürfte diesen Zahlen kaum beizulegen sein.

Karolyi erhielt aus einem Kilogramm bei constantem Volumen explodirter Schiesswolle 755 Liter Gas. Die entwickelte Wärmemenge ist experimentell bis jetzt noch nicht bestimmt worden. — Nimmt man nach Berthelot die Bildungswärme von 1 kg Schiessbaumwolle aus den Elementen zu 920 Calorien an und benutzt die Karolyi'sche Analyse als Grundlage für die Bildung der Explosionsproducte aus ihren Elementen, so findet man für die Entstehung dieser Explosionsproducte aus den Elementen eine Wärmeentwickelung von 1470 Calorien; die Differenz = 550 Calorien würde hiernach die bei der Explosion von 1 Kilogramm Schiesswolle freiwerdende Wärmemenge sein[2].

---

[1]) Berthelot, Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 23, S. 264.

[2]) Die Berechnung der bei der Zersetzung der Schiessbaumwolle freiwerdenden Wärmemenge theilen wir im Nachstehenden ziemlich ausführlich mit einestheils, um die Grundlage dieser Rechnung zu geben, und anderentheils, um damit an einem Beispiele zu zeigen, auf welche Weise die in Bd. 2, II, B, 4, S. 289 u. s. f. zusammengestellten Wärmetönungen zur Bearbeitung praktischer Aufgaben verwendet werden können.

Nach Karolyi entwickelt 1 kg bei constantem Volumen explodirte Schiessbaumwolle 0,75 cbm Gas. Diese bestehen nach der vorhin mitgetheilten Analyse aus:

Bestandtheil	v entwickelte Gasmenge	δ Gewicht von 1 cbm	w Wärmetönung bei Bildg. von 1 Aeq. aus den Elementen	a Aequivalentgewicht	$\frac{v \cdot \delta \cdot w}{a}$
Kohlenoxyd CO .	0,216 cbm	1,254 kg	25 800 Cal.	28	249 Cal.
Kohlensäure CO_2 .	0,157 „	1,975 „	94 000 „	44	662 „
Grubengas CH_4 .	0,054 „	0,716 „	22 000 „	16	53 „
Stickstoff N_2 . . .	0,095 „	1,255 „	—	—	—
Wasserdampf H_2O	0,190 „	0,806 „	59 000 „	18	502 „
Wasserstoff H_2 . .	0,024 „	0,0896 „	—	—	—
Amorphe Kohle C	0,014 „	—	—	—	—
Summa:	0,750 cbm	—	—	—	1466 Cal.

Es besitzen aber v cbm eines dieser Gase ein Gewicht von $v \cdot \delta$ kg. Bei Bildung von 1 Aequivalent dieses Gases werden w Cal. frei, bei Bildung von 1 kg demnach

Für Schiesspulver waren die entsprechenden Zahlen: 270 l Gas und 620 Cal. Aus einem Vergleich der Zahlenwerthe kann man schliessen, dass die Gesammtenergie der Schiesswolle bedeutend grösser ist, als die eines gleichen Gewichtes Pulver. Da in den Explosionsproducten ziemlich complicirte Verbindungen auftreten, wird unzweifelhaft auch bei der Schiesswolle der Anfangsdruck nicht so bedeutend sein, als man hiernach vermuthen könnte; die Dissociationserscheinungen werden die Intensität des Druckmaximums möglicherweise vermindern, sicher aber den Eintritt desselben und noch mehr den Abfall des Druckes verlangsamen. Auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung ist gross, dieselbe ist jedoch ausserordentlich abhängig von der Dichtigkeit der Substanz und von dem Widerstande, den die Umgebung der Entwickelung der gasförmigen Explosionsproducte entgegensetzt.

Stellt man unter dem Drucke einer hydraulischen Presse Scheiben von Schiessbaumwolle her und setzt aus diesen einen langen Cylinder zusammen, so beträgt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit 5300 bis 6100 m. Lässt man die einzelnen Scheiben sich nicht gegenseitig berühren, sondern bleiben zwischen denselben Zwischenräume, so sinkt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung. Comprimirte Schiesswolle, welche 15 Procent Feuchtigkeit enthält, bedarf zu ihrer Entzündung zwar stärkerer Zündhütchen als trockene, ist die Einleitung der Explosion aber erst geglückt, so verbreitet sich diese in feuchter Schiesswolle rascher, als in trockener. Bei der Schiessbaumwolle, in welcher in comprimirtem, trockenem Zustande die Fortpflanzungsgeschwindigkeit gleich 5300 m gewesen war, stieg sie nach Aufnahme von 15 Proc. Wasser auf 6100 m. — Der Grund dieses eigenthümlichen Umstandes dürfte derselbe sein, den wir schon bei Besprechung des verschiedenen Verhaltens von Nitroglycerin und Dynamit geltend gemacht haben. — Die in die Schiesswolle eingedrungene Feuchtigkeit macht nämlich die Substanz compacter; sie hindert die einzelnen Theilchen derselben sich dadurch der Entzündung zu entziehen, dass sie in vorhandene Zwischenräume eindringen; denn diese capillaren Zwischenräume sind es vorzugsweise, welche durch die aufgesaugte Flüssigkeit ausgefüllt werden.

Der ausserordentliche Unterschied, den die Dichte des Explosivkörpers und vielleicht noch mehr seine Starrheit auf den Verlauf der Zersetzung ausübt, zeigt sich an der Schiesswolle besonders deutlich, weil diese einestheils als ganz leichte Flocken, dann als Gespinnst und Gewebe

---

$\frac{w}{a}$ Cal. Bei Entstehung von v cbm des betreffenden Gases aus seinen Elementen wird demnach eine Wärmemenge von $\frac{v \cdot \delta \cdot w}{a}$ Cal. entbunden. Zur Bildung der aus 1 kg Schiessbaumwolle entstehenden Gase gehören demnach 1466 Cal. Zur Bildung von 1 kg Schiessbaumwolle aus den Elementen gehört nach Berthelot eine Wärmemenge von 920 Cal. Demnach werden bei Explosion von 1 kg Schiesswolle entwickelt: 1470 — 920 = 550 Calorien.

und endlich, nachdem sie durch enorme Drucke comprimirt worden ist, als holz-, beinahe hornartige Masse zur Verwendung kommt. Nähert man einem Ballen flockiger Schiessbaumwolle eine Wärmequelle von mindestens 135° C., so verbrennt sie sehr rasch, fast momentan, und ein sehr matter dumpfer Knall begleitet die Zersetzung. Verfährt man in gleicher Weise mit Gespinnsten oder Geweben, so geht an freier Luft die Verbrennung um so langsamer vor sich, je dichter die Fasern im Fabrikate zusammengelagert sind. Comprimirte Schiessbaumwolle verbrennt noch langsamer; durch geeignete Wahl der Temperatur der Wärmequelle, welche zur Entzündung dient, und der Dichte und Dimensionen des Materiales kann man es dahin bringen, dass die Zersetzung zwar eingeleitet wird, die entwickelte Wärme aber nicht genügt, um die Zersetzungsproducte zu entzünden, so dass die Schiesswolle verzehrt wird, ohne eine eigentliche Flamme zu bilden [1]). — Aller Wahrscheinlichkeit nach sind bei einer derartigen Zersetzung die entstehenden Producte wesentlich andere, als im Falle einer mit Detonation verbundenen Explosion der ganzen Masse, welche mit den oben mitgetheilten Geschwindigkeiten sich durch die Substanz verbreitet. Man kann daher aus den bei derartigen Versuchen, oder bei Verbrennung in einem luftverdünnten Raume erhaltenen Zersetzungsproducten durchaus keinen zuverlässigen Schluss auf den Verlauf des chemischen Processes ziehen, der im Falle einer eigentlichen Explosion stattfindet. Diese wesentlich andere Art der Zersetzung tritt ein: entweder bei Berührung mit einem sehr hoch erhitzten Körper, oder bei Entzündung durch ein kräftiges Zündhütchen, jedoch nur in seltenen Fällen durch die Einwirkung sehr kräftiger mechanischer Erschütterungen, wie heftige Hammerschläge mit einem Stahlhammer auf harter Unterlage etc.

Als man mit einem Carabiner auf Distanzen von 36 bis 91 m nach Scheiben von comprimirter Schiesswolle schoss, wurden diese anfänglich ohne Entzündung vom Geschosse durchschlagen, bei grösseren Entfernungen gelegentlich auch in Flammen gesetzt, manchmal explodirten dieselben auch theilweise, in seltenen Fällen vollständig; jedoch kam es fast nie zu einer eigentlichen Detonation, wie man dieselbe durch die Einwirkung eines kräftigen mit Knallquecksilber gefüllten Metallzündhütchens erhielt.

Die Schiessbaumwolle im comprimirten Zustande ist ein sehr geschätzter Explosivkörper geworden und hat vielfach dem noch heftiger wirkenden Dynamit (reines Nitroglycerin wird seiner flüssigen Form wegen in der Praxis fast gar nicht mehr verwendet) Concurrenz gemacht. Sind auch die Wirkungen des Pyroxylins nicht so beträchtlich, als die des Dynamits, so sind dieselben doch bei Einleitung der Entzündung durch Detonationszünder immerhin das Vielfache von derjenigen, welche

---

[1]) Abel hat diesen Versuch z. B. im Jahre 1864 vor der Royal Society angestellt. Man sehe: Abel, Nouvelles études sur les propriétés des corps explosibles. Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 21, S. 98.

die gleiche Menge Pulver hervorbringt; dabei ist die Schiessbaumwolle, wenigstens wenn sie nach dem von Abel verbesserten Lenk'schen [1]) Verfahren aus ganz reiner Holzfaser hergestellt und das Präparat sorgfältig entfettet und entsäuert worden ist, in der comprimirten Form fast ganz ungefährlich zu handhaben. Auch kann sie beim Comprimiren leicht in jede beliebige Gestalt gebracht werden. Ihre Wirkung ist nicht so brisant, dass ihre Verwendung in Feuerwaffen ausgeschlossen ist; jedoch für diese Zwecke ist noch keines der neueren Explosivpräparate im Stande gewesen, das Pulver in merklicher Weise zu verdrängen.

Jedenfalls bieten auch die bei der Schiessbaumwolle beobachteten Vorgänge nichts dar, was sich nicht vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie und der Thermochemie aus vollständig aus der physikalischen und chemischen Beschaffenheit dieser Substanz erklären liesse.

Zum Schlusse wollen wir nicht unerwähnt lassen, dass man auch andere ähnlich wie Cellulose zusammengesetzte Kohlenhydrate durch Behandeln mit sehr concentrirter Salpetersäure in Explosivkörper verwandelt hat. Auf diese Weise entsteht die Nitrostärke (Xyloidin), der Knallzucker, $C_{12}H_{18}O_7(NO_3)_4$, Nitromilchzucker und Nitromannit, letztere mit der Zusammensetzung $C_6H_8(NO_3)_6$. Nitrostärke ist zusammengesetzt wie Schiessbaumwolle; von den beiden von den Zuckerarten hergeleiteten Präparaten ist die Zusammensetzung nicht sicher bekannt.

Alle diese Körper ähneln bezüglich ihrer Explosivität sehr dem Pyroxylin, sie sind jedoch in Aether und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich und sind daher besonders als Ueberzüge über andere Explosivpräparate empfohlen worden, die durch Wasser verändert werden würden. Selbstständig haben sie in der Praxis keine erhebliche Bedeutung erlangt, auch sind dieselben nicht so genau untersucht, dass man umfänglichere theoretische Betrachtungen an ihr Verhalten anknüpfen könnte.

Da die Schiessbaumwolle und die ihr verwandten Präparate nicht genügenden Sauerstoff in sich schliessen, um eine vollkommene Verbrennung der oxydirbaren Elemente zu gestatten, so hat man auch vielfach daran gedacht, durch Mengung derselben mit Mitteln, welche im Stande sind freien Sauerstoff abzugeben, z. B. durch Zumischung von Nitraten oder Chloraten, eine grössere explosive Wirkung zu erzielen. Hierher gehört z. B. das weisse Schiesspulver des Hauptmanns E. Schultze, Lannoy's Lithofracteur. Berthelot [2]) hat gezeigt, dass der hierdurch

[1]) Genaueres über Herstellung, Bearbeitung, Transport und Anwendung der Schiessbaumwolle in der Technik sehe man in dem bereits mehrfach citirten Schriftchen von E. v. Meyer, Die Explosivkörper S. 16 bis 41. Speciell über Anwendung in Feuerwaffen S. 34 u. 35 daselbst.

[2]) Berthelot giebt am Schlusse seiner Abhandlung: „Sur la chaleur de formation des composés oxygénés de l'azote" eine interessante tabellarische Zusammenstellung über die Bildungswärme der wichtigsten unter Mitwirkung der Salpetersäure gebildeten Explosivkörper aus ihren Elementen, über die Verbrennungswärme derselben durch reinen Sauerstoff und über die Abzüge, die von dieser Verbrennungswärme zu machen sind, wenn nicht freier Sauerstoff angewendet wird, sondern der Sauerstoff von anderen Oxydationsmitteln abgegeben wird. Gegen die Richtigkeit dieser Zahlwerthe sind jedoch

erzielte Vortheil kaum sehr erheblich ist. Die entwickelte Wärmemenge wird zwar vergrössert, das Gasvolumen nimmt jedoch meist nur unerheblich zu, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung nimmt jedoch ab, sie beträgt bei mit Salpeter gemengter, getrockneter comprimirter Schiessbaumwolle nur circa 4800 m, gegen 5300 m bei reiner, comprimirter Schiesswolle. Da ausserdem die entstehenden Verbrennungsproducte der Dissociation fähig sind, so wird das Präparat dadurch minder brisant, als dies reines Pyroxylin ist. Umfänglichere Versuche vom wissenschaftlichen Standpunkte aus sind auch mit diesen Präparaten nicht angestellt worden.

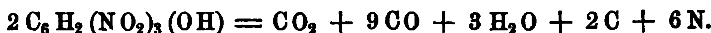
13. Die Pikrinsäure und die Pikrate.

Durch Behandlung des Phenols (Carbolsäure) mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure entsteht die Pikrinsäure (Trinitrophenol, $C_6H_2[NO_2]_3[OH]$), welche theils selbst, theils in ihren Salzen in neuerer Zeit eine nicht unwesentliche Rolle als Explosivpräparat spielt.

Die Pikrinsäure selbst zerfällt, wenn sie bis 310° C. erhitzt oder durch einen Hammerschlag entzündet wird, wahrscheinlich nach der Formel:

$$2\,C_6H_2(NO_2)_3(OH) = CO_2 + 9\,CO + 3\,H_2O + 2\,C + 6\,N.$$

von J. Thomsen nicht unwesentliche und, wie es scheint, nicht unbegründete Einwände erhoben worden.



Wärmetönung bei Bildung der Substanzen aus ihren Elementen. Bildungswärme pro 1 kg Substanz		Verbrennungswärme w in reinem Sauerstoff pro 1 kg Substanz
Nitroglycerin	110 Cal.	1790 Cal.
Pyroxylin	920 „	1570 „
Pikrinsäure	— 66 „	2920 „
Kaliumpikrat	190 „	2470 „
Salpetersäure (Monohyd.)	320 „	—
Kaliumnitrat	930 „	—

Von den Verbrennungswärmen w in reinem Sauerstoff sind abzuziehen, wenn man n Atom O entnimmt:

Kupferoxyd $n\,CuO : w - 18{,}6\,n$, Silberoxyd $n\,AgO : w - 3\,n$, Silbernitrat $\frac{n}{3}NO_3Aq : w - 1{,}1\,n$,

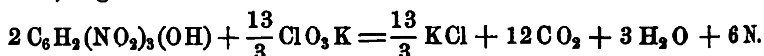
Kaliumnitrat $\frac{n}{3}\,NO_3K : w - 1{,}9\,n$, Kaliumchlorat $\frac{n}{3}\,ClO_3K : w + 2{,}5\,n$.

Man sehe Berthelot, Ann. de chim. et de phys. 5. Serie. Bd. 9, S. 164.

Nach diesem Zersetzungsschema, welches von Berthelot herrührt und, soviel mir bekannt, durch genaue Analysen noch nicht controlirt ist, würden die Explosionsproducte pro 1 Kilogramm eine Wärmemenge von 1093 Calorien bei ihrer Entstehung aus den Elementen entwickeln; nimmt man nach den Angaben des eben genannten Chemikers die bei Bildung von 1 kg Pikrinsäure entwickelte Wärmemenge zu — 66 Cal. an, so würde die bei der Explosion von 1 kg Pikrinsäure freiwerdende Wärmemenge die Zahl von 1160 Cal. erreichen. Die von 1 kg bei der Explosion entwickelte Gasmenge würde, wenn obige Formel richtig wäre (Wasser gasförmig angenommen), bei 0° und 760 mm 780 l betragen. Hiernach wäre die Pikrinsäure einer der energischst wirkenden Explosivkörper, welcher selbst Nitroglycerin an Energie überträfe. Da jedoch so überaus heftige Wirkungen bei der Explosion der Pikrinsäure nicht bekannt sind, so ist entweder die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung eine sehr geringe, oder die Zersetzung findet in anderer für die Production von Wärme und Volumenvergrösserung minder günstigen Weise statt[1]).

Genaue Versuche mit reiner Pikrinsäure scheinen wenig oder gar nicht angestellt worden zu sein.

Da auch bei dieser Substanz die Menge des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs nicht zur vollständigen Verbrennung der Bestandtheile ausreicht, so liegt der Gedanke nahe, durch Beimengung von Substanzen, welche im Stande sind Sauerstoff abzugeben, die Verbrennung zu einer vollkommeneren zu machen. Am geeignetsten würde dazu z. B. Kaliumchlorat sein. Es würde sich in diesem Falle nach der Ansicht Berthelot's[2]) ergeben:



$$2\,C_6H_2(NO_2)_3(OH) + \frac{13}{3}\,ClO_3K = \frac{13}{3}\,KCl + 12\,CO_2 + 3\,H_2O + 6\,N.$$

Bei Bildung der Explosionsproducte, welche von 1 kg des Gemisches herrühren, wird eine Wärmemenge von 1780 Cal. entbunden. Bei Entstehung von 1 kg des Gemisches werden 1522 Cal. frei, demnach entspricht der Zustandsänderung, welche bei der Explosion stattfindet, eine Wärmemenge von 260 Cal. Das von 1 kg des Gemisches herrührende Gasquantum nimmt ein Volumen von 405 l ein. Die disponible Gesammtenergie des Gemisches ist daher sehr viel geringer, als die des gleichen Gewichtes reiner Pikrinsäure. Damit dürfte vielleicht die Thatsache zusammenhängen, dass die Gemische von Pikrinsäure und Substanzen, welche geeignet sind Sauerstoff abzugeben, durchaus nicht den Erwartungen entsprochen haben, die man glaubte von denselben hegen zu dürfen.

---

[1]) Letzteres ist jedoch höchst unwahrscheinlich, da unter allen möglichen Reactionen stets diejenige stattfindet, bei welcher die grösste Wärmemenge entwickelt wird.

[2]) Man sehe Berthelot, Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 23, S. 267. Die an dieser Stelle gegebenen Zahlen sind späterhin von Berthelot selbst verworfen worden, deshalb sind in diesem Buche Wärmemengen und Gasvolumina nach den gewonnenen Daten neu berechnet.

In der Technik ist häufiger, als die Pikrinsäure, das Kaliumpikrat verwendet worden. Für dessen Zersetzung nimmt Berthelot die Formel an:



$$2\,[C_6H_2(NO_2)_3OK] = 6\,N + 9\,CO + 2\,C + K_2CO_3 + 2\,H_2O.$$

Bei Bildung von 1 kg dieses Salzes aus den Elementen werden nach den Versuchen desselben Chemikers 186 Cal. entwickelt. Bei Entstehung von 1 kg der Explosionsproducte aus den Elementen werden 1118 Cal. frei. Die Differenz von 930 Cal. giebt die bei Explosion von 1 kg der Substanz entfaltete Wärmemenge. Das Volumen der Gase, welche von 1 kg bei der Zersetzung entwickelt werden, beträgt, sofern man obige hypothetische Formel als richtig annimmt, 585 Cal. Das Kaliumpikrat charakterisirt sich hiernach in der That als ein sehr kräftig wirkender Explosivkörper, als welcher es auch in der Praxis geschätzt wird.

Die Entzündungstemperatur liegt verhältnissmässig hoch, nämlich bei 310^0; ein kräftiger Hammerschlag genügt jedoch auch die Zersetzung desselben unter heftiger Detonation herbeizuführen.

Auch das Ammoniumpikrat ist vielfach, theils allein, theils als Beimengung zu gewöhnlichem Pulver, verwendet worden [1]).

Die Entzündungsgeschwindigkeit, die ausgeübten Drucke bei Explosion in geschlossenen Räumen und die chemische Beschaffenheit der Zersetzungsproducte scheint jedoch noch nicht auf experimentellem Wege gemessen worden zu sein.

Die theoretischen Zahlwerthe lassen wenigstens erkennen, dass die Verwendung der Pikrinsäure und ihrer Salze viel heftiger wirkende Präparate giebt, als beispielsweise Schiesspulver, und dies ist in der That durch die Erfahrungen, welche in der Technik gemacht worden sind, durchaus bestätigt worden.

14. Die Fulminate.

Die meisten Salze der Knallsäure zeichnen sich durch ihre hohe Explosibilität aus, weshalb diese Substanzen, welche ihrer Kostbarkeit und der Gefährlichkeit ihrer Behandlung wegen sich nicht dazu eignen, selbstständig in grösseren Massen in der Technik verwendet zu werden, besonders zur Fabrikation von Detonationszündern, Zündhütchen etc. verwendet werden.

Die Hauptrolle in der Praxis spielt in dieser Beziehung das Knallquecksilber; von untergeordneter Bedeutung hingegen ist das Knallsilber. Nach den Untersuchungen Kekulé's sind diese Präparate nach den Formeln:



$$C(NO_2)(CN)Hg \text{ und } C(NO_2)(CN)Ag_2$$

---

1) Nähere Details über die in der Technik verwendeten Gemische sehe man in: E. v. Meyer, Die Explosivkörper, S. 49.

zusammengesetzt. Ueber ihre Bildungswärmen und die bei der Explosion frei werdenden Wärmemengen, sowie über die Mengen der bei der Zersetzung gebildeten Producte liegen bis jetzt weder Hypothesen, noch experimentelle Erfahrungen vor. Als Zersetzungsproducte sind jederzeit Stickstoff, Kohlenoxyd und Quecksilberdampf respective Silber wahrgenommen worden. Die verhältnissmässig grosse Einfachheit der Explosionsproducte schliesst eine merkliche Wirkung der Dissociation fast vollständig aus und macht die ausserordentlich brisanten Eigenschaften dieser Substanzen verständlich. Das chemische Gleichgewicht dieser Verbindungen scheint ein sehr labiles zu sein, denn eine Erwärmung des Knallquecksilbers auf 150° C. (nach Anderen auf 200°) und des Knallsilbers auf 130° genügt, um die Zersetzung unter heftiger Detonation herbeizuführen. Eine mässige Reibung, ein gelinder Schlag, wenn Hammer und Ambos von harten Substanzen (Stahl) hergestellt sind, genügt zur Einleitung der Zersetzung. Knallsilber entzündet sich schon bei der leichtesten Reibung und kann daher kaum zu Zündern (Zündhütchen), sondern höchstens zu Spielereien (Knallbonbons, Knallerbsen) verwendet werden. Zündet man Knallquecksilber an der Oberfläche an, so verpufft es mit mässigem Knalle. Knallsilber zersetzt sich nur mit heftiger Detonation, ausser in einem luftverdünnten Raume, in dem selbst diese ausserordentlich empfindlichen Präparate nur schwierig zu entzünden sind und dann einen langsam fortschreitenden Zersetzungsprocess erleiden.

Die ausserordentlich brisante und verhältnissmässig geringe ballistische Wirkung des Knallquecksilbers hat unter Anderem ein Versuch von Abel[1]) dargethan. Er füllte ein Hohlgeschoss mit nur 6,5 g Knallquecksilber, verschloss dasselbe und entzündete die Ladung durch einen elektrisch glühend gemachten Draht. Das eiserne Geschoss wurde durch die Explosion fast zu Staub zersprengt, die Sprengstücke lagen jedoch sämmtlich unweit des Explosionscentrums. Als man hierauf eine ganz gleichbeschaffene Bombe in derselben Weise durch eine Ladung von 50 g Schiesspulver zersprengte, wurde die Eisenmasse in wenige grosse Stücke zerrissen, diese jedoch wurden weithin fortgeschleudert.

Es deuten diese Versuche, sowie alle Erfahrungen, welche man mit Knallquecksilber gemacht hat, darauf hin, dass die Geschwindigkeit, mit der eine eingeleitete Detonation fortschreitet, eine sehr grosse ist, und dass deshalb ein hohes Maximum des Druckes äusserst rasch erreicht wird, dass aber der Druck nach diesem plötzlichen Ansteigen auch äusserst rasch wieder sinkt, und dass diese grossen Druckdifferenzen verhältnissmässig nur local auftreten.

Um diese fast momentane Zersetzung etwas zu verlangsamen und namentlich um das Volumen der Verbrennungsgase zu vergrössern, mengt man dem Knallquecksilber häufig andere Substanzen, z. B. chlorsaures

---

[1]) Abel, Chemical News 1862, S. 270.

Kalium, Salpeter, Schiesspulver oder Schwefel bei. Die Gesammtenergien solcher Gemenge, auf gleiches Gewicht bezogen, sind selbstverständlich stets geringer, als die des reinen, unvermischten Präparates.

15. Einfluss der Art der Entzündung auf Zersetzungsweise und Wirkung der Explosivkörper.

Schon Papacino d'Antonio bemerkt im Jahre 1765 in seinem: Examen de la poudre[1]), dass Pulver um so schwerer entzündet werden könne, je verdünnter die Atmosphäre sei, in der sich dasselbe befinde; im Jahre 1817 beobachtete Munke[2]), dass im Vacuum das Schiesspulver durch schnelles Erhitzen nicht explodire. Bald darauf machte Hearder die Beobachtung, welche später durch Bianchi[3]) vollständig bestätigt wurde, dass es im Vacuum nicht möglich sei, Schiesspulver durch einen galvanisch glühenden Draht zur Explosion zu bringen; meist zeigte sich nur eine Sublimation des Schwefels; wurde die Erhitzung jedoch noch weiter getrieben, wurden grössere Partien gleichzeitig rasch von unten erwärmt, so trat schliesslich ein langsames Abbrennen, durchaus aber keine Verpuffung ein. Heeren[4]) hat späterhin diese Versuche wiederholt und gefunden, dass alle Explosivkörper sich ähnlich verhalten, d. h. dass alle diese Substanzen im Vacuum eine langsame Zersetzung ohne Explosion erfahren. Selbst diejenigen hierhergehörigen Stoffe, welche das labilste chemische Gleichgewicht zeigen, wie z. B. Knallquecksilber, verbrennen, wie schon erwähnt, im luftleeren Raume nur äusserst langsam, und die eingeleitete Entzündung überträgt sich nur äusserst schwierig auf benachbarte Theile.

Auf die wesentliche Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens hat schon Heeren hingewiesen; sie dürfte darin zu suchen sein, dass sich im Vacuum die durch die Zersetzung gebildeten Gase sehr rasch expandiren und bei dieser beträchtlichen Volumenvergrösserung sich sehr stark abkühlen. Die bei der eingeleiteten Entzündung entwickelte Wärme wird dadurch zum grossen Theile absorbirt, und der Rest genügt nicht, um benachbarte Theile bis zur Entzündungstemperatur zu erhitzen, oder wenn selbst die übriggebliebene Wärmemenge ausreichen sollte, die allernächsten Partien des Explosivkörpers genügend hoch zu erhitzen, so wird dies mit etwas weiter entfernt liegenden Theilchen doch nicht der Fall sein, und in Folge davon wird die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung sehr vermindert werden.

Nach Erfahrungen, welche man gemacht hat, indem man eine explosive Substanz langsam abbrennen liess und dann eine Probe desselben

---

1) Paris 1765, S. 208.
2) Gehlert's Phys. Wörterb. Bd. 8, S. 526.
3) Comptes rendus Bd. 55, S. 97.
4) Dingler's Polyt. Journ. Bd. 180, S. 287.

Körpers mit heftiger Detonation sich zu zersetzen veranlasste, darf man als ziemlich sicher annehmen, dass die Explosionsproducte in dem einen und dem anderen Falle wesentlich verschieden ausfallen. Allem Anschein nach ist die Reaction eine um so vollkommenere, und wird um so mehr Wärme producirt, bei je höherer Temperatur die Zustandsänderung stattfindet. Ein recht deutliches Beispiel hierfür ist die schon früher von uns mitgetheilte Zersetzung der Schiessbaumwolle im Vacuum und in einem geschlossenen Raume. Karolyi [1]) liess dieselbe Sorte Schiesswolle auf beide Weisen sich zersetzen und erhielt nachstehend verzeichnete Producte in den angeführten Mengen. Das Volumen der entwickelten Gase ist nur im letzten Falle ermittelt.

Zersetzungsproducte des Pyroxylins

	im Vacuum verbrannt	bei constantem Volumen explodirt
Kohlenoxyd	28,5	29,0
Kohlensäure	19,1	20,8
Grubengas	11,2	7,2
Stickoxyd	8,2	—
Wasserdampf	21,9	25,3
Wasserstoff	—	3,2
Stickstoff	8,6	12,7
Unverbrannte Kohle . . .	1,8	1,8

Versuche von Berthelot und von Abel [2]) haben sogar gezeigt, dass mehrere Explosivpräparate, z. B. Nitroglycerin, wenn sie allmälig nur bis in die Nähe ihrer Entzündungstemperatur erhitzt und bei dieser Temperatur erhalten werden, sich in wesentlich anderer Weise zersetzen können, als beim eigentlichen Verbrennen, so dass bei dieser Zustandsänderung, während welcher die Substanz ihre Fähigkeit zu explodiren verliert, wenig oder gar keine Wärme entwickelt wird. — Geschieht die Erhitzung rasch, so dass die Zersetzungsproducte sich nicht aus dem Wirkungsbereiche der übrigen Molecüle entfernen können, so wird durch diese Einwirkung der Wärme das chemische Gleichgewicht bereits stark erschüttert, und es genügt dann eine sehr geringfügige Ursache, um eine vollständige und explosive Zersetzung der ganzen Masse herbeizuführen.

Sind diese Präparate bereits bis in die Nähe ihrer Entzündungstemperatur vorgewärmt, so tritt fast ausnahmslos, wenn die Entzündung

[1]) Pogg. Ann. Bd. 118, S. 544 und Dingler's Polyt. Journ. Bd. 169, S. 428.
[2]) Abel, Nouvelles recherches sur les corps explosives. Ann. de chim. et de phys. Bd. 21, S. 188.

eingeleitet wird, eine rapide Zersetzung mit heftiger Detonation ein, selbst unter Umständen, unter welchen sonst ein langsames Abbrennen der ganzen Masse stattfinden würde. Ist z. B. Nitroglycerin im Vacuum vorher erhitzt worden, und bringt man dasselbe dann plötzlich mit einem glühenden Platindraht oder einem anderen hocherhitzten Körper in Berührung, so tritt eine heftige Explosion ein, während bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum bekanntlich höchstens ein langsames Abbrennen erzielt werden kann.

Ganz ähnliche Vorgänge hat Abel vielfach sowohl mit Nitroglycerin, als auch mit Schiesswolle beobachtet [1]). Er entzündete z. B. Flocken von Schiessbaumwolle in Glasgefässen bei gewöhnlicher Temperatur und nachdem er dieselben vorher erwärmt hatte; die Explosion fiel um so heftiger aus, auf je höhere Temperatur das Präparat zuvor gebracht worden war. Im Laufe seiner Studien über die Explosion verschiedener Präparate wurde Abel dazu geführt, überhaupt zwei Hauptarten des Verlaufs des chemischen Processes zu unterscheiden. Die eine, welche er schlechthin als Explosion bezeichnet, ist charakterisirt durch einen langsamen Verlauf, mässige mechanische Wirkungen und nicht sehr heftigen Knall; diese Vorgänge erstrecken sich häufig nur auf einzelne Partien des entzündeten Körpers, andere Theile desselben werden in unverändertem Zustande dabei fortgeschleudert. Die andere Art der Zustandsänderung bezeichnet er ausschliesslich mit dem Namen Detonation, weil sie stets von einem heftigen Knall begleitet ist und die energischsten mechanischen Wirkungen hervorbringt, deren die Substanz fähig ist. — Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass eine unendliche Anzahl von Zwischenzuständen existirt, welche begrenzt wird einerseits durch das langsame Abbrennen, dessen Fortschreiten man häufig mit dem Auge verfolgen kann, andererseits durch die fast momentan durch die ganze Masse sich verbreitende Zersetzung, bei welcher enorme Drucke auftreten, so dass selbst die gewaltigsten mechanischen Hindernisse durch dieselben überwunden werden. Die Explosionsproducte werden aller Wahrscheinlichkeit nach sowohl hinsichtlich ihrer relativen Menge, als auch hinsichtlich ihrer chemischen Beschaffenheit je nach den Druck- und Temperaturverhältnissen, welche während der Reaction herrschen, verschieden ausfallen. Es existirt ein Zersetzungscoefficient k, ähnlich dem von Guldberg und Waage für Massenwirkungen gefundenen [2]), für jeden Explosivkörper, von dem die Geschwindigkeit der Reaction abhängig ist, welcher je nach der Temperatur und dem Drucke sich ändert. — Der Charakter der Explosivität hängt wahrscheinlich sogar ausschliesslich von der Grösse dieses Coefficienten der Geschwindigkeit der Reaction ab, da eine Menge von chemischen Processen bekannt ist, bei welchen die entwickelte Wärmemenge mindestens ebenso gross ist, als bei Vorgängen,

[1]) Man sehe Philosophical Transactions Bd. 157, S. 223, und Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 21, Anmerk. auf S. 109 etc.

[2]) Man sehe: Journal für praktische Chemie, Neue Folge Bd. 19 (1879), S. 69.

welche einen explosiven Charakter an sich tragen, und welche trotzdem durchaus ruhig verlaufen, lediglich deshalb, weil die Geschwindigkeit, mit der sich die Reaction vollzieht, eine geringe ist. Ein Beispiel hierfür ist unter anderen das Zerfallen des Cyangases in Kohlenstoff und Stickstoff; bei Bildung dieses Stoffes aus seinen Elementen werden 82 000 Cal. absorbirt, bei Zerlegung von 1 kg Cyangas in Kohlenstoff und Stickstoff werden demnach 1580 Cal. frei. Trotzdem vollzieht sich diese Zersetzung unter Einwirkung des elektrischen Funkens ohne jedwede Explosion. Ein Kilogramm Kohlenoxyd-Sauerstoff-Knallgas entbindet bei seiner Entzündung bekanntlich die gleiche Wärmemenge, circa 1570 Cal., unter Hervorbringung heftiger Explosionserscheinungen; der Unterschied kann nur in der Grösse des Coefficienten der Geschwindigkeit der Reaction begründet sein.

Aus den vorliegenden Versuchen muss man schliessen, dass der Geschwindigkeitscoefficient mit wachsender Temperatur und zunehmendem Drucke grösser wird. Es ist jedoch an der Hand des bis jetzt publicirten Materials schwierig zu entscheiden, ob vorzugsweise der Druck oder hauptsächlich die Temperatur den maassgebenden Einfluss ausübt, da bei allen derartigen Experimenten das Wachsthum der einen Grösse auch das der anderen bedingt. Versuche ähnlich denen, welche Bunsen und späterhin Horstmann über die Verbindung von Wasserstoff-Sauerstoff und Kohlenoxydgas-Sauerstoff angestellt haben, wiederholt bei verschiedenen Anfangsdrucken und Anfangstemperaturen des Gemisches vor der Explosion, dürften am ersten geeignet sein, diese Frage ihrer Beantwortung näher zu führen.

Alle Vorgänge, welche geeignet sind, Druck und Temperatur der Explosionsproducte zu erhöhen, wirken ausnahmslos dahin, dass die Reaction rascher verläuft, und dass der chemische Process mehr und mehr den Charakter einer Detonation annimmt. In diesem Sinne wirkt daher ausser der vorhergehenden Temperaturerhöhung des Präparates die Umhüllung des zur Entzündung gebrachten Explosivstoffes mit Substanzen, welche eine rasche Expansion der Explosionsproducte verhindern und eine rasche Abkühlung derselben unmöglich machen. — Diese Thatsache hat zumal Abel durch eine grosse Zahl vielfach abgeänderter Versuche überzeugend dargethan. Die meisten Explosivstoffe bewirken, wenn man auf die nämliche Weise die Reaction einleitet, um so heftigere Wirkungen, je grösser der Widerstand ist, den die Umgebung der Expansion der Gase entgegenstellt. Zur Einleitung einer Explosion in comprimirter Schiessbaumwolle genügt z. B. schon eine in dünnes Metallblech gehüllte Menge von 0,32 g Knallquecksilber, während, um den nämlichen Erfolg zu erzielen, 1 bis 2 g derselben Substanz nöthig sind, wenn dasselbe an freier Luft ohne Umhüllung auf die gleiche Weise zur Explosion veranlasst wird. — Lockere Schiessbaumwolle liefert nie, selbst wenn man gleiche Gewichtsmengen verwendet, auch nur angenähert gleiche Wirkungen, wie Scheiben dieser Substanz in comprimirtem Zustande; jeden-

falls aus dem Grunde, weil die entwickelten Explosionsproducte sich in die Zwischenräume expandiren und dadurch eine erhebliche Temperaturerniedrigung erfahren.

Ebenso hat das mehr oder minder langsame Abbrennen sämmtlicher explosiver Körper und die äusserst geringfügige Wirkung, welche dieselben auf ihre Unterlagen ausüben, wenn sie an freier Luft und an ihrer Oberfläche entzündet werden, seinen Grund darin, dass die gebildeten gasförmigen Explosionsproducte sich unmittelbar bei ihrer Bildung ungehindert in die Atmosphäre expandiren können und sich dadurch wesentlich abkühlen. Der Druck bleibt in Folge davon sehr niedrig und die gebildete Wärmemenge wird zum grossen Theile durch die Expansionsarbeit der Gase absorbirt. Der Reactionscoefficient behält unter diesen Umständen einen kleinen Werth, der ganze Process verläuft verhältnissmässig langsam.

Diese Umstände wirken in noch hervorragenderer Weise, wenn Explosivkörper unter niedrigerem als unter Atmosphärendrucke zur Verbrennung gelangen; die Reaction kann bekanntlich dadurch so verlangsamt werden, dass dieselbe, selbst wenn sie bereits eingeleitet ist, sich nicht fortzusetzen im Stande ist, dass also der Geschwindigkeitscoefficient den Werth Null erreicht. Die Reaction geht dann nur vor sich, wenn von aussen Energie zugeführt wird.

Schon dünne Hüllen, mit welchen die Substanzen umgeben werden, können dem Entweichen der Explosionsproducte erhebliche Schwierigkeiten in den Weg legen. Dadurch wird an den Stellen, an welchen man die Reaction eingeleitet hat, Druck und Temperatur in geradezu überraschender Weise erhöht. Die Explosion vollzieht sich dann mit viel grösserer Heftigkeit, der Knall ist kürzer und heftiger, die Einwirkung auf die Umgebung energischer geworden, ein Zeichen, dass der Geschwindigkeitscoefficient einen grösseren Werth angenommen hat. Es ist vielfach nicht einmal nöthig eine eigentliche Umhüllung anzubringen. Entzündet man einen Haufen oder einen Tropfen der Substanz, statt an der Oberfläche, an der Auflagerungsstätte auf seiner Unterlage, so wirkt das Gewicht der Substanz, respective die Trägheit der über der Entzündungsstelle liegenden Masse ähnlich wie eine Umhüllung. Die Explosion ist dann jederzeit viel heftiger, als beim Abbrennen in freier Luft, wenn die Entzündung von der Oberfläche aus stattfand. Abel[1]) hat dies durch Versuche mit Pulver, Chlorstickstoff, Knallquecksilber, Nitroglycerin etc. vielfach bestätigt.

Als Umhüllung der Explosivpräparate sind die verschiedenartigsten Körper verwendet worden; den geringsten Widerstand boten Papierhülsen dar, einen grösseren, wie zu erwarten, dünne Metallbleche. Auf flüssigem

---

[1]) Abel, Nouvelles études sur les propriétés des corps explosibles. Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 21, S. 100 u. s. f.

Nitroglycerin oder Chlorstickstoff erwies sich auch eine Bedeckung mit einer dünnen Schicht Wasser als äusserst wirksam.

Eine Detonation kann, selbst wenn sich die Körper in freier Luft befinden, bei fast allen derartigen Substanzen dadurch herbeigeführt werden, dass man deren Entzündung durch eine anderweite Detonation veranlasst. Am besten geschieht dies dadurch, dass man die Explosion eines kräftigen Zündhütchens auf den betreffenden Körper einwirken lässt. — Auf diese Weise können in freier Luft befindliche Scheiben von comprimirter Schiessbaumwolle, Nitroglycerin, Dynamitpatronen etc., welche sonst an freier Luft langsam abbrennen, zu den heftigsten Detonationen gebracht werden. Die mechanischen Wirkungen auf die Umgebung sind dann sogar wesentlich energischer gefunden worden, als in denjenigen Fällen, in welchen man die gleichen Quantitäten des Explosivkörpers durch Einwirkung hocherhitzter Körper (galvanisch glühender Drähte, elektrischer Funken, gewöhnlicher Zünder etc.) in äusserst widerstandsfähigen Hüllen (in Sprenglöchern) zur Explosion gebracht hatte.

Diese eigenthümliche Beobachtung machte zuerst Brown, ein Chemiker im Abel'schen Laboratorium; hierauf wurde diese Thatsache durch umfängliche Versuchsreihen, welche Abel selbst anstellte, unzweifelhaft sichergestellt und unter den verschiedensten Modificationen wiederholt. Die vollständige Erklärung dieser Erscheinung wird sich erst geben lassen, wenn wir ausser der Entzündung der Explosivstoffe durch rasche Temperaturerhöhung auch die Einleitung der Explosion durch mechanische Wirkungen: Reibung und Stoss, erörtert haben, denn allem Anscheine nach wirken bei dem Herbeiführen der Reaction durch Detonationszünder beide Momente: Erhitzung und Stoss, gleichzeitig.

Die meisten, obgleich nicht alle explosiven Präparate können durch heftige Stösse, zumal durch kräftige Hammerschläge, unter geeigneten Umständen entzündet werden; nur diejenigen Stoffe, deren chemisches Gleichgewicht ein äusserst labiles ist, kann man auch durch Reibung entzünden.

In den weitaus meisten Fällen dürfte lediglich die durch die betreffende mechanische Wirkung entwickelte Wärme die Ursache der Entzündung sein.

Bei der Reibung ist die in Wärme verwandelte Arbeit verhältnissmässig gering, deshalb können nur die leichtentzündlichsten Stoffe, wie Jodstickstoff, Chlorstickstoff, Knallquecksilber, Knallsilber, die Chloratpulver auf diese Weise zur Explosion gebracht werden. Nitroglycerin, Schiessbaumwolle, Pikrinsäure und die Pikrate können durch Reibung so gut wie gar nicht entzündet werden; bei diesen Substanzen und zumal beim Dynamit gelingt die Entzündung nur durch heftige, rasch wiederholte Hammerschläge, welche mit sehr grosser Geschwindigkeit gegen harte Unterlagen geführt werden. Zumeist werden nur die unmittelbar von der mechanischen Einwirkung getroffenen Partien entzündet, diese explodiren jedoch heftig, weil sie sich im Momente des Stosses unter sehr hohem Drucke befinden

und der Hammer und die als Unterlage dienende Substanz der Expansion der Explosionsproducte einen grossen Widerstand entgegenstellen. Die nicht unmittelbar vom Schlage getroffenen Theile werden, wenn sie sich in freier Luft befinden, nur dann mit entzündet, wenn das chemische Gleichgewicht des Explosivkörpers überhaupt ein sehr labiles ist; gehört die Substanz jedoch zu den stabileren, so werden nur die allernächsten nicht mit getroffenen Partien mit entzündet, und die zwischen Hammer und Ambos und von den nächstliegenden Theilen entwickelten gasförmigen Explosionsproducte schleudern den nicht getroffenen Rest der Substanz unentzündet fort.

Befindet sich unter dem Hammer zu viel von dem zu entzündenden Körper, oder besteht Hammer oder Ambos aus einer weichen Substanz, oder ist endlich die auf die Einheit der Substanz zur Wirkung kommende kinetische Energie zu gering, so wird dieselbe nur zur Compression, also zur Deformationsarbeit verwendet, ohne dass die Temperatur sich bis zur Entzündung steigert. Der ausgeübte Stoss wird eine um so grössere Temperaturerhöhung hervorbringen, die Explosion wird um so heftiger sein, je momentaner der Stoss wirkt, je weniger also die Umgebung Zeit hat durch ihre Elasticität auszuweichen und die entwickelte Wärmemenge abzuleiten, je besser die getroffenen Theile isolirt sind, und je grösseren Widerstand die Molecüle des Explosivkörpers einer Verschiebung durch ihre Starrheit oder Incompressibilität und die ihrer Umgebung entgegenstellen.

Die Versuche Abel's haben diese vom theoretischen Gesichtspunkte aus vollkommen verständlichen Einflüsse festgestellt; die für die einzelnen Präparate experimentell gefundenen Zahlwerthe über Grösse der fallenden Gewichte und deren Endgeschwindigkeit sind jedoch nicht zahlreich und vollständig genug, um aus denselben über die Eigenschaften der einzelnen Explosivstoffe Vergleiche anstellen und wichtige Consequenzen ableiten zu können [1]).

Der Stoss, den die Compressionswelle einer in unmittelbarer Nähe stattfindenden Detonation ausübt, ist jedenfalls ungemein viel stärker, als die Stösse, welche man durch Hammerschläge hervorzubringen im Stande ist; dazu kommt, dass der Strahl ungemein hoch erhitzter und stark comprimirter Gase, welche dem Detonationszünder (zumeist sind es Zündhütchen) entströmt, eine gleichzeitige und sehr plötzliche Entzündung grösserer Massen des Explosivkörpers veranlasst. Beide Wirkungen verstärken sich also in hohem Grade, und daraus dürften die günstigen Resultate, welche man selbst bei Anwendung von schwach geladenen Zündhütchen erhalten hat, ihre zureichende Erklärung finden. — Dazu kommt, dass bei gleichzeitiger Entzündung grösserer und nicht an der Oberfläche gelegener Massen des Explosivkörpers die Temperatur und der Druck

---

[1]) Man sehe die betreffenden Versuche Abel's in: Contributions to the history of explosive agents. Philos. Transact. Bd. 164 (1874), S. 359.

enorm steigen. Dadurch erlangt der Geschwindigkeitscoefficient der Reaction einen hohen Werth, und indem immer grössere Massen in die Zersetzung hineingezogen werden, entwickeln sich plötzlich so enorme Gasmassen, dass selbst die umgebende Luft und die noch nicht entzündeten Theile durch ihre Trägheit den Widerstand darbieten, der für den Eintritt der eigentlichen Detonation erforderlich ist.

Immerhin sind jedoch bei der Anwendung kleiner Detonationen zur Herbeiführung von Explosionen grösserer Massen explosiver Substanzen Erscheinungen beobachtet worden, welche Abel, der weitaus die meisten Erfahrungen auf diesem Gebiete gesammelt hat, bestimmt haben, noch einen besonderen Vorgang zu ihrer Erklärung herbeizuziehen.

So ist es z. B. auffällig, dass Nitroglycerin schon durch schwächer geladene Zündhütchen zur Explosion gebracht werden kann, als Schiessbaumwolle, obgleich der erstgenannte Körper sich erst bei 190° C., der letztere hingegen sich schon bei 150° C. entzündet. Die Zündhütchen, welche unter sonst gleichen Verhältnissen Nitroglycerin sicher entzünden, können fünfmal weniger Knallquecksilber enthalten, als diejenigen, welche bei Schiessbaumwolle zuverlässig eine Detonation herbeiführen. In Uebereinstimmung hiermit findet man, dass Nitroglycerin durch Stösse und Hammerschläge leichter entzündet werden kann, als Schiessbaumwolle.

Als einen weiteren Beweis dafür, dass es nicht ausschliesslich die Wirkung der Wärme ist, welche die Detonation selbst an freier Luft befindlicher unbedeckter Explosivstoffe veranlasst, kann man den Umstand betrachten, dass man nicht einmal nöthig hat, die Zündhütchen in unmittelbarer Nähe des Präparates explodiren zu lassen. Allerdings sind bei Wirkung aus grösserer Entfernung stärker geladene Zündhütchen erforderlich; während bei unmittelbarer Berührung z. B. ein mit 0,35 g Knallquecksilber geladenes Zündhütchen genügt, um comprimirte Schiessbaumwolle sicher zur Detonation zu bringen, muss, wenn das Hütchen sich in einem Abstande von 13 mm befindet, eine Quantität von 1,3 g verwendet werden, um mit gleicher Sicherheit den nämlichen Erfolg zu erzielen. Auch unter Wasser gelang es, durch kräftige Detonationszünder mit Nitroglycerin getränkte Schiessbaumwolle zur momentanen Zersetzung der ganzen Masse zu veranlassen, selbst wenn der Zünder vom Explosivpräparate 13 mm (1 Zoll engl.) entfernt war. Sogar als man zwischen ein mit 2,6 g Knallquecksilber gefülltes Zündhütchen und die Patrone ausser einer Wasserschicht auch noch einen aus dünnem Metallblech gebildeten Schirm brachte, gelang die Entzündung in jedem Falle, sofern die Dicke der Wasserschicht zwischen Zündhütchen und Schirm nicht mehr als 8 mm und die der Schicht zwischen Schirm und Patrone nur 3 mm betrug.

Ausserdem wurde durch zahlreiche Versuche constatirt, dass gerade die Fulminate, in festen metallischen Hüllen verwendet, die geeignetsten Mittel seien, um durch ihre Detonation die momentane Explosion grosser Massen von comprimirter Schiessbaumwolle herbeizuführen; die an sich viel heftiger wirkenden Präparate, wie Chlorstickstoff, Jodstickstoff, Nitro-

glycerin waren viel weniger brauchbar. Man musste unvergleichlich viel grössere Mengen dieser Substanz anwenden, um den gleichen Erfolg zu erzielen. Es schien hiernach weniger die Wärmewirkung, nicht die entwickelte Gesammtenergie, nicht die Plötzlichkeit der Verbrennung des Zünders zu sein, welche vorzugsweise den Eintritt dieser eigenthümlichen Zersetzungsweise, die wir als Detonation im engeren Sinne bezeichnet haben, herbeiführt, sondern es scheint gleichzeitig noch ein eigenartiger physikalischer Process dabei mit im Spiele zu sein.

Aus diesen und mehreren ähnlichen Versuchen [1]) glaubte Abel folgenden Schluss ziehen zu müssen [2]): „Die heftige Explosion der Schiessbaumwolle und des Nitroglycerins durch die Einwirkung eines Detonationszünders muss theils der mechanischen Wirkung der Detonation zugeschrieben werden, d. h. der Störung des molecularen Gleichgewichtes, welche in den dem Herde des Stosses oder der Erschütterung nächst gelegenen Theilen hervorgerufen wird, theils der Störung des chemischen Gleichgewichtes, welche entweder von der Plötzlichkeit gewisser Erschütterungen oder von Schwingungen herrührt, welche durch die Detonation veranlasst werden.“ Und weiterhin stellt er die Frage [3]): „Scheinen diese Thatsachen nicht zu zeigen, dass ein tiefbegründeter Unterschied zwischen den Erschütterungen, oder, wenn man will, zwischen den Schwingungen besteht, welche durch die Explosion von zwei verschiedenen Substanzen veranlasst werden?“

„Hierin scheint mir,“ sagt Abel, „die befriedigendste Erklärung der ausserordentlichen Differenzen zu liegen, welche man in dem Verhalten verschiedener Explosivpräparate (in Bezug auf die Herbeiführung von Detonationen anderer Substanzen) bemerkt. Eine jede Explosion ist von Schwingungen begleitet; besteht Synchronismus zwischen diesen Schwingungen und denjenigen, welche sie hervorrufen würden, wenn sie die Detonation eines in der Nähe befindlichen Körpers von sehr labilem chemischen Gleichgewicht (dans un haut état de tension chimique) veranlasste, so resultirt aus dieser Beziehung, dass die Schwingungen eine naturgemässe Tendenz haben, sich in jenen Körper hinein fortzupflanzen. Dies ist die Veranlassung, welche den Eintritt der Explosion bewirkt, oder auch, welche in einem gewissen Maasse die erregende und plötzliche Wirkung der mechanischen Kraft erleichtert. Haben hingegen, die Schwingungen einen verschiedenartigen Charakter, so findet die von der Explosion des ersten Körpers herrührende mechanische Kraft im zweiten nur eine schwache und träge Unterstützung; man muss daher, um die Explosion dieses letzteren hervorzurufen, viel grössere Mengen des ersten anwenden etc.“

---

[1]) Man sehe deren Beschreibung in Abel: Nouvelles études sur les propriétés des corps explosibles. Ann. de chim. et de phys. 4. Serie. Bd. 21, S. 118 u. s. f.

[2]) A. a. O. S. 120.

[3]) A. a. O. S. 139.

Auch macht Abel weiterhin darauf aufmerksam, dass diese Hypothese der Uebertragung der detonirenden Zersetzung von einem Körper auf den anderen durch synchrone Schwingungen auch damit in Uebereinstimmung sein würde, dass sehr häufig Explosionen eines Theiles einer explosiven Substanz in fast unerklärlicher Weise auf andere in grösserer Entfernung befindliche Partien desselben oder anderer ähnlich sich verhaltender Körper übertragen worden sind.

Diese Hypothese Abel's von den synchronen Schwingungen hat sich rasch vielfach Anerkennung verschafft, und dieselbe hat durch ihre zahlreichen Analogien mit anderen physikalischen Vorgängen auch etwas sehr Bestechendes. Trotzalledem lassen sich meiner Ansicht nach alle in jener Abhandlung mitgetheilten Versuche auch vollständig befriedigend erklären, ohne dass man genöthigt wäre, zu einer derartigen neuen Hypothese seine Zuflucht zu nehmen. — Wir wollen nur auf einige der wichtigsten hier hindeuten. Der eigenthümliche Unterschied, der zwischen Nitroglycerin und Schiessbaumwolle darin liegt, dass das erst bei höherer Temperatur (193^0 C.) entzündliche Nitroglycerin leichter durch Stösse und Schläge und durch schwächer geladene Zündhütchen zur Detonation gebracht werden kann, als die schon bei 150^0 sich explosiv zersetzende Schiessbaumwolle, könnte ebenso gut darin begründet sein, dass die flüssige Form, in welcher das Nitroglycerin ausschliesslich bei diesen Versuchen verwendet worden ist, unvergleichlich viel geringere Compressibilität besitzt, als die Schiessbaumwolle. In Folge dieses Umstandes wird bei Stössen, welche die Flüssigkeit treffen, mögen dieselben von Hammerschlägen, oder von Gasströmen eines Zündhütchens, oder endlich von heftigen Compressionswellen einer anderen Explosion herrühren, eine grössere Menge kinetischer Energie in Wärme umgesetzt, und diese bleibt auf geringere Quantitäten von Masse concentrirt, als bei der Schiessbaumwolle, deren Theile selbst in comprimirtem Zustande leichter compressibel und minder träge gegen plötzliche Verschiebungen sind; hierdurch kann möglicher Weise die bestehende Differenz in der Entzündlichkeit mehr als überreich aufgewogen werden.

Auch der Umstand, dass selbst die Einschaltung von Schirmen und dünnen Wasserschichten zwischen das Zündhütchen und den zur Detonation zu bringenden Explosivkörper die Uebertragung der Explosion nicht gehindert haben, ist kein Beweis für die Richtigkeit der Abel'schen Hypothese; derartige Versuche zeigen nur, dass es nicht vorzugsweise die Wärme des vom Zünder entwickelten Gasstromes ist, welche die Detonation veranlasst, sondern dass vorzugsweise die Stosswirkung maassgebend ist. Dünne Wasserschichten und Metallschirme sind zwar im Stande diese Stosswirkung erheblich abzuschwächen, nicht aber dieselbe aufzuheben.

In Uebereinstimmung hiermit fand auch Abel, dass bedeutend grössere Mengen des als Zünder dienenden Präparates erforderlich sind, um im letztgenannten Falle mit Sicherheit die Detonation herbeizuführen.

Am meisten zu Gunsten der Hypothese von den synchronen Schwingungen scheint der Umstand zu sprechen, dass gerade bestimmte Präparate (die Fulminate), und auch diese nur, wenn sie in bestimmter Weise verwendet werden (als Zündhütchen), leicht die Detonation von Schiessbaumwolle und Nitroglycerin bewirken, während selbst grosse Mengen anderer nicht minder heftig wirkender Stoffe nicht den gleichen Erfolg herbeiführen. — Da jedoch die Form und Amplitude der Compressionswellen, welche die einzelnen Explosivstoffe veranlassen, je nachdem sie auf die eine oder andere Weise verwendet werden, zur Zeit noch nicht im Mindesten bekannt sind, so kann man über die Plötzlichkeit und Intensität der dadurch herbeigeführten Stösse auch keine Schlüsse ziehen, und es ist wohl möglich, dass der auf die nämliche Menge von Masse ausgeübte Stoss selbst bei grossen Mengen des einen Explosivkörpers nicht die gleiche Heftigkeit besitzt und nicht so grosse Temperaturerhöhungen bewirkt, als der, welchen eine kleine Quantität der Fulminate veranlasst.

Ich glaube nicht, dass mit diesen Einwendungen die Abel'sche Hypothese von den synchronen Schwingungen endgiltig widerlegt ist, wohl aber dürften dieselben darthun, dass die Zahl und Beschaffenheit der vorliegenden Erfahrungen nicht derart ist, dass man unbedingt genöthigt wird, zu ihrer Erklärung neue Annahmen zur Anwendung zu bringen.

Für die Technik ist die Entdeckung des Umstandes, dass man im Stande ist, durch Anwendung genügend kräftiger Detonationszünder die nahezu momentane Entzündung beliebig grosser Massen der gebräuchlichsten Explosivpräparate herbeizuführen, von ungemein hoher Bedeutung. Man ist nämlich im Stande alle gewünschten Wirkungen, nahezu das Maximum des mechanischen Effectes, welches diese Substanzen hervorzubringen fähig sind, zu erzielen, ohne dass man durch Versetzen mit Lehm in Sprenglöchern thunlichst geschlossene Räume herzustellen nöthig hat. Das Zustopfen des über dem Explosivstoffe in Sprenglöchern verbleibenden Hohlraumes mit geeigneten Materialien und das Entfernen nicht entzündeter Massen war aber der gefährlichste Theil der Arbeit, bei welchem sich am häufigsten Unglücksfälle ereigneten.

16. Zusammenstellung der auf die wichtigsten Explosivstoffe bezüglichen Zahlwerthe.

Um einen Vergleich der verschiedenen Präparate zu erleichtern, geben wir im Nachstehenden die wichtigsten für die Beurtheilung der Wirksamkeit dieser Stoffe bedeutungsvollen Zahlen.

In erster Linie wichtig ist die von einem Kilogramm des Explosivstoffes bei seiner Entzündung entwickelte Wärmemenge; in zweiter Linie hängt, wie wir gesehen haben, die Energie ab von der Quantität der

entbundenen gasförmigen Explosionsproducte oder eigentlich vielmehr von der durch dieselben bewirkten Volumenvergrösserung. Weiterhin ist von Bedeutung der Druck, der erzeugt wird, wenn das Präparat bei constantem Volumen abbrennt; leider ist derselbe bei nur ganz wenigen Stoffen auch nur angenähert bestimmt, und die gefundenen Werthe sind deshalb von nicht sehr hervorragender Bedeutung, weil dieselben wesentlich von der Geschwindigkeit abhängen, mit der sich die Reaction vollzieht. — Die Wirkung eines Präparates ist ferner abhängig von der Geschwindigkeit, mit der die eingeleitete Entzündung in der Masse selbst fortschreitet und von der Temperatur, bei welcher die Selbstentzündung des Stoffes stattfindet.

Die mit einem Sternchen (*) auf nebenstehender Tabelle ausgezeichneten Ziffern sind entweder unmittelbar experimentell gefunden oder auf unanfechtbare Weise aus direct beobachteten Zahlen berechnet. Die übrigen Zahlen sind sämmtlich auf Grund mehr oder minder wahrscheinlicher Annahmen auf theoretischem Wege gefunden.

Die zahlreichen Lücken in betr. Tabelle zeigen, wie viele experimentelle Untersuchungen im Gebiete der Explosivpräparate noch anzustellen sind, ehe vom Standpunkte der Wissenschaft aus umfänglichere Vergleichungen zwischen diesen interessanten Substanzen vorgenommen werden können.

E. Die Anwendung explosiver Gasgemische zum Betriebe von Wärmemaschinen. (Physikalische Theorie der Gasmaschinen.)

1. Allgemeines.

Der Gedanke, die bei den Explosionserscheinungen frei werdende Wärmemenge und auftretende Volumenvergrösserung zum Betriebe von Maschinen zu verwenden, liegt so nahe, dass man auf mannigfache Weise versucht hat, denselben für die Technik nützlich zu machen. Da jedoch die zur Verwendung gelangenden motorisch wirkenden Substanzen im Allgemeinen beträchtlich kostspieliger sind, als die zum Heizen der Dampfmaschinen erforderlichen Kohlen, so hat man vorzugsweise Maschinen für besondere Zwecke, besonders für die Bedürfnisse des Kleingewerbes, also Maschinen von geringer Pferdestärke und Maschinen, welche nicht unausgesetzt gebraucht werden, nach diesem Principe construirt.

Die älteren derartigen Maschinen, welche von Lenoir und von Hugon herrühren, sind nach Art von Dampfmaschinen gebaute, doppelt wirkende Maschinen.

Name des Explosivpräparates	Wärmemenge, welche von 1 kg entwickelt wird	Gasvolumen, welches 1 kg bei der Explosion entwickelt	Ursprüngliche Dichte der Substanz (gravimetrische)	Maximaldruck bei Explosion in constantem Volumen	Volumen-vergrösserung	Fortpflanzungs-geschwindigkeit d. Verbrennung	Entzündungs-temperatur
Jagdpulver [1]	755* Cal.	241* Liter	0,96*	6000 Atmosph.	—	20* m	288°
Geschützpulver [1] (Pebble) . .	715* „	278* „	0,98*	6500* „	—	—	295°
Minenpulver [1]	509* „	360* „	—	6700* „	—	—	—
Pulver mit Kaliumchlorat . .	972 „	318 „	—	—	—	—	—
Chlorstickstoff	316* „	370* „	1,66*	—	620 fach	—	100°
Jodstickstoff	—	—	—	—	—	—	—
Nitroglycerin	1786 „	710 „	1,6*	—	1140 „	1700* „	193*
Schiessbaumwolle	630 „	800 „	—	—	—	5100* „	150*
Dynamit	1400 „	530 „	—	—	—	6500* „	—
Pikrinsäure	620 „	780 „	—	—	—	—	—
Kaliumpikrat	590 „	585 „	—	—	—	—	—
Knallquecksilber	—	—	—	—	—	—	187*
Knallsilber	—	—	—	—	—	—	140*
Wasserstoff-Sauerstoffknallgas	3280* „	124* „	0,000538*	9,6* „	$\frac{2}{3}$* „	34* „	600*
Kohlenoxyd-Sauerstoffknallgas	1570* „	34* „	0,00133*	10,3* „	$\frac{1}{2}$* „	1* „	500*
Aetherdampf-Sauerstoffknallgas	2400* „	75* „	0,00169*	—	$\frac{3}{4}$* „	—	—
1 cbm Leuchtgas u. a cbm Luft gemischt	$\frac{11360}{(a+0{,}435)\,.\,1{,}293}$	$\frac{a+0{,}761}{1{,}293\,a+0{,}562}$	$\frac{(a+0{,}435\,.\,1{,}293)}{(a+1)\,.\,1000}$	—	0,98 „	—	—

[1]) Noble u. Abel, Proceedings of the Roy. Soc. Bd. 29, Nr. 196, und Comptes rendus Bd. 89, S. 155 (1879).

Das durch einen Inductionsfunken oder durch ein Flämmchen entzündete Gasgemisch, welches sich nach der Explosion auszudehnen strebt, vertritt genau die Stelle des einströmenden und sich expandirenden Dampfes und wirkt abwechselnd auf beiden Seiten des Kolbens.

Die Gasmaschine von Otto und Langen ist eine einfach wirkende atmosphärische Maschine. Ein Gemenge von Gas und atmosphärischer Luft wird stets auf derselben Seite des Kolbens zugeführt und durch ein Flämmchen entzündet. Die Explosion des Gases schleudert den Kolben in die Höhe, und die Expansion wird so weit getrieben, dass im Cylinder ein luftverdünnter Raum entsteht. Während dieser Vorwärtsschleuderung des Kolbens wirkt eine mit dem Kolben fest verbundene Zahnstange nicht auf die Schwungradwelle, sondern führt ein durch ein besonderes Schaltwerk mit dieser Welle verbundenes Zahnrad lose über dieselbe hin. Beginnt der Atmophärendruck hierauf den Kolben zurückzutreiben, so legt sich das vorher lose Zahnrad fest an die Welle an, und die Arbeitsleistung des Atmosphärendruckes wird auf die Schwungradwelle übertragen. Hierauf füllt sich der unter dem Kolben befindliche Raum des Cylinders aufs Neue mit dem explosiven Gasgemische, dieses wird entzündet, und der Process beginnt von Neuem [1]).

Der wesentliche Unterschied der Maschine von Otto und Langen und der von Lenoir und der von Hugon construirten beruht darauf, dass die Letztgenannten die bei der Explosion entstehende Spannung direct als motorische Kraft benutzten, während die Ersteren die durch die Verbrennung des explosiven Gasgemisches frei werdende Wärme erst zu Arbeit werden lassen, indem sie der Ausdehnung der Explosionsproducte nur sehr kleine Widerstände entgegensetzen und als motorische Kraft die Compression derselben durch den Atmosphärendruck benutzen.

Die von Otto und Langen construirte Maschine ist den älteren Systemen in sofern wesentlich überlegen, als man es in dem Atmosphärendrucke mit einer stetig wirkenden Kraft zu thun hat, während hingegen die nach einer Explosion auftretende Expansion einen heftigen Stoss bewirkt. Durch einen solchen Stoss werden einestheils die Maschinentheile heftig erschüttert, anderentheils wird, weil sich der Expansion die Trägheit der Maschinentheile und der zu überwindende Widerstand der Arbeitsmaschinen entgegenstellt, ein grosser Theil der durch die Explosion entwickelten Wärme des Gases in die Cylinderwände übergehen; diese Wärme geht nicht nur verloren, sondern sie wirkt insofern schädlich, als die Cylinderwände und die Liderung des Kolbens dadurch hoch erhitzt und rasch abgenutzt werden.

Lenoir und auch Otto und Langen kühlen die Cylinderwände durch Wasser, welches sie von aussen um dieselben circuliren lassen. In der von Hugon construirten Maschine wird die Erhitzung des Gas-

---

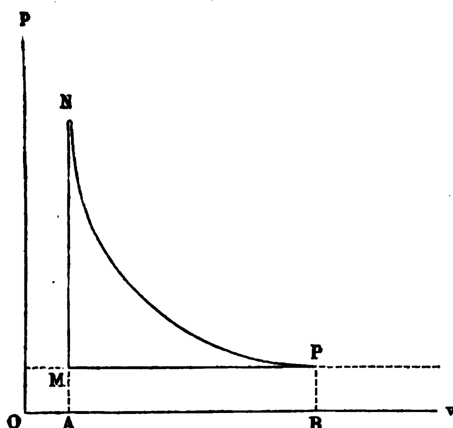
1) Das Detail der Construction dieser Maschinen sehe man: Dingler's Journal Bd. 186, S. 98, und Röntgen, Die Grundlehren der mechanischen Wärmetheorie, Jena, Costenoble, 1871, S. 255.

gemenges und daher auch die Wärmeabgabe an die Cylinderwände geringer, weil in den Cylinder hinein kaltes Wasser eingespritzt wird.

Die Grundlagen der Theorie der Gasmaschinen sind wesentlich andere, als die der Dampf- und Heissluftmaschinen, welche wir im ersten Bande dieses Buches (III, G, S. 716 bis 733) besprochen haben, weil es sich im vorliegenden Falle nicht wie früher um geschlossene Kreisprocesse handelt. Die Substanzen, welche motorisch wirken, befinden sich, wenn sie aus der Maschine ausgestossen werden, in einem wesentlich anderen Zustande, als beim Eintritte; unter gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur, wie am Anfange des Processes, ist schliesslich die chemische Beschaffenheit und das Volumen des Gemisches geändert.

Beistehendes Diagramm, Fig. 31, giebt einen ungefähren Ueberblick über die Zustandsänderungen, welche ein solches Gasgemisch beispielsweise in einer Lenoir'schen Gasmaschine erfährt. In den Cylinder tritt ein Gasvolumen OA ein, welches einer Explosion fähig ist, der Druck, unter dem dasselbe anfänglich steht, wird angenähert Atmosphärendruck sein, die Temperatur desselben wird durchschnittlich etwas höher, als die der Umgebung sein, weil das Gas während seines Eintrittes sich an den Cylinderwandungen erwärmt. Durch die Entzündung steigt plötzlich, während das Volumen sehr nahe constant bleibt, der Druck sehr beträchtlich, der Zustand des Gases ändert sich längs der verticalen Linie AN. Von da an fällt der Druck während der Expansion stetig, bis er schliesslich auf den Anfangswerth zurückgekommen ist. Der Einfachheit wegen setzen wir zunächst einmal voraus, diese Expansion geschehe, während weder Wärme von aussen zugeführt noch abgegeben werde. In Wirklichkeit ist das gewiss nicht der Fall, da das hocherhitzte Gas im Anfang bedeutende, im weiteren Verlaufe abnehmende Wärmemengen an die Cylinderwände abgiebt. Hierauf werden die Explosionsproducte bei dem Drucke PB, welcher nicht wesentlich vom Atmophärendrucke abweicht und bei der Temperatur, welche sie im Cylinder besassen, wieder ausgestossen. Bei diesem dritten Abschnitte findet also weder eine wesentliche Druck- noch eine namhafte Temperaturänderung statt.

Fig. 31.



Es ist klar, dass alsdann das Flächenstück MNP die Arbeit repräsentirt, welche in der Maschine zur Verfügung steht. — Um den Wir-

kungsgrad dieser Maschine zu finden, müsste man diese Arbeitgrösse mit dem Wärmeaufwande vergleichen.

Bei Bestimmung des Wärmeaufwandes liegen jedoch bei den Gasmaschinen ebenfalls wesentlich andere Verhältnisse vor, als bei allen anderen Wärmemaschinen. Bei den Dampf- und Heissluftmaschinen ist nämlich die Wärmemenge, welche die motorische Substanz, sei dies nun Wasser oder Luft, der Feuerstätte entnimmt, nur ein kleiner Bruchtheil der überhaupt dort entwickelten Anzahl von Calorien. Bei Bestimmung des Wirkungsgrades zieht man nur die von der motorischen Substanz wirklich aufgenommene Wärmemenge in Betracht, und für jede Maschine gestalten sich die Verhältnisse ungleich ungünstiger, wenn man die innerhalb einer bestimmten Zeit vom consumirten Brennmateriale erzeugte Anzahl von Calorien mit den in nützliche Arbeit verwandelten vergleicht. Die Bestimmung des Wirkungsgrades giebt daher nur einen Anhalt für den Vergleich von Maschinen gleicher Art, es können jedoch auf diese Weise nicht die Dampf- und Heissluftmaschinen mit den Gasmaschinen hinsichtlich ihrer Vortheilhaftigkeit verglichen werden. — Darin liegt ein wesentlicher Vorzug der Gasmaschinen, dass bei ihnen die gesammte überhaupt erzeugte Wärme in der Maschine selbst zur Wirkung gelangt. — Wenn daher auch in den Gasmaschinen die zu Arbeitsleistung verbrauchte Wärme sehr viel theurer zu stehen kommt, als die unmittelbar bei Verbrennung von Steinkohlen erzeugte, so gestalten sich die wirthschaftlichen Verhältnisse bei diesen Maschinen doch nicht so ungünstig, weil jene enormen Wärmeverluste in Wegfall kommen, welche bei allen unseren Kesselfeuerungen unvermeidlich sind.

Als anderweite Vorzüge der Gasmaschinen und besonders der von Otto und Langen construirten führt man an, dass dieselben sehr leicht in Gang gesetzt werden können und nur äusserst geringe Bedienung für dieselbe erforderlich ist. Zum Anlassen derselben bedarf es nur der Oeffnung des Gaszuströmungshahnes, der Entzündung des kleinen Flämmchens, welches den Eintritt der Explosionen im Cylinder bewirkt und einer ersten Drehung des Schwungrades. Ausserdem sind diese Maschinen vollkommen gefahrlos, und es bedarf zu ihrer Aufstellung deshalb keiner besonderen obrigkeitlichen Genehmigung.

In neuerer Zeit ist noch eine weitere Verbesserung angebracht worden, welche bewirkt, dass jederzeit nur so viel Gas consumirt wird, als zur Erhaltung eines gleichförmigen Ganges der Maschine erforderlich ist. In den Pausen, in welchen die Maschine nicht zu arbeiten nöthig hat, wird die Zahl der Explosionen erheblich vermindert, und die Kosten des Betriebes werden dadurch ausserordentlich verringert.

Für gewöhnlich verwendet man in diesen Maschinen als explosives Gemenge eine Mischung von Leuchtgas und Luft (mit circa 10 Procent Leuchtgasgehalt), es kann jedoch auch Luft, gemischt mit Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas, Grubengas oder den Dämpfen leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe benutzt werden.

Die Anwendung der Entzündung anderer Explosivstoffe, z. B. des Pulvers, in den Cylindern derartiger Maschinen hat in der Praxis keinen Eingang finden können, theils weil die entwickelten Drucke zu gross waren und die Cylinderwände rasch zerstört wurden, theils weil die nicht gasförmigen Explosionsrückstände den Kolben bald verschmierten [1]).

2. Die direct wirkenden Gasmaschinen älterer Construction.

Um die Theorie der Gasmaschinen älterer Construction zu erläutern, genügt es ein einfaches Beispiel zu wählen. Wir betrachten nämlich eine Maschine, welche mit einem Gemische von Kohlenoxydgas und Luft gespeist wird. Allerdings sind solche Motoren in der Technik nicht wirklich in Gebrauch; die Theorie gestaltet sich jedoch in diesem Falle wesentlich einfacher, weil die durch die Explosion gebildete Kohlensäure bei gewöhnlichen Temperaturen einer Condensation nicht fähig ist.

Nehmen wir zunächst an, es werde in die Maschine die Gewichtseinheit Kohlenoxydgas, gemischt mit der zur Verbrennung erforderlichen Menge Luft, in den Cylinder eingeführt, und es betrage beim Eintritte des Gases der Druck 1 Atmosphäre, die Temperatur 0^0. Das Volumen u_1 des verwendeten Gases beträgt alsdann:

$$u_1 = \frac{1}{\sigma},$$

wenn man mit σ das specifische Gewicht des Gases bezeichnet. — Zur vollständigen Verbrennung gehört nunmehr die Hälfte des Volumens, also $\frac{1}{2} u_1$ Sauerstoff. In der Volumeneinheit Luft befinden sich 20,8 Volumenprocente Sauerstoff, demnach muss die Gewichtseinheit Kohlenoxydgas mit

$$\frac{1}{2} \cdot u_1 \cdot \frac{1000}{208}$$

Volumeneinheiten oder mit $\frac{1}{2} \cdot u_1 \cdot \frac{1000}{208} \cdot s$ Gewichtseinheiten Luft gemischt werden, damit alles Kohlenoxydgas zu Kohlensäure verbrennen kann, wenn nämlich s das specifische Gewicht der Luft bezeichnet. Das Anfangsvolumen w des in der Maschine zur Verwendung gelangenden Gasgemisches würde demnach:

$$w = u_1 \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{1000}{208}\right) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad 1)$$

betragen.

---

[1]) Einer der ältesten Motoren dieser Art war die Schiesspulvermaschine von Papin Dieselbe beruhte auf dem Principe der indirecten Wirkung, welches späterhin Otto und Langen ihrer atmosphärischen Gaskraftmaschine zu Grunde legten. Farey, Treatise on steam engine, p. 96.

Entzündet man dieses Gemisch im Cylinder der Maschine, so erfolgt eine momentane Steigerung des Druckes und der Temperatur bei constantem Volumen.

Gewöhnlich hat man den im Momente der Explosion erzeugten Druck und die gleichzeitig verursachte Druck- und Temperaturerhöhung unter der Voraussetzung berechnet, dass die gesammte entwickelte Wärmemenge sofort in calorische Energie verwandelt, also ausschliesslich zur Temperaturerhöhung bei constantem Volumen verwendet werde. Bezeichnet man mit q die Wärmetönung bei Entstehung von Kohlensäure aus Kohlenoxydgas und Sauerstoff, so ist: $\frac{q}{28}$ Cal. die bei der Verbrennung von einer Gewichtseinheit Kohlenoxydgas zu Kohlensäure erzeugte Anzahl von Wärmeeinheiten. Diese Wärmemenge dient nach den älteren Anschauungen dazu, die aus einer Gewichtseinheit Kohlenoxydgas entstehende Kohlensäure d. i. $1 + \frac{16}{28} = \frac{11}{7}$ Gewichtseinheiten Kohlensäure, und die der Luft beigemengten $\frac{16}{28} \cdot \frac{77}{23}$ Gewichtseinheiten Stickstoff um $T - T_0$ zu erwärmen. Bezeichnen c_v und c_v' die specifischen Wärmen bei constantem Volumen für Kohlensäure und Stickstoff, so wäre hiernach:

$$\frac{q}{28} = (T - T_0) \cdot \left(\frac{11}{7} \cdot c_v + \frac{16}{28} \cdot \frac{77}{23} \cdot c_v'\right).$$

Damit berechnet man die Temperaturerhöhung $T - T_0$ und findet:

$$T - T_0 = \frac{q}{28} : \left(\frac{11}{7} \cdot c_v + \frac{16}{28} \cdot \frac{77}{23} c_v'\right) \quad . \; . \; . \; . \quad 2)$$

Den Druck bestimmte man nun auf folgende Weise: $\frac{11}{7}$ Gewichtseinheiten Kohlensäure nehmen bei der absoluten Temperatur 274° und einem Drucke gleich 1 Atmosphäre einen Raum ein von $\frac{11}{7} \cdot \frac{1}{\sigma''}$ Volumeneinheiten, wenn σ'' das specifische Gewicht dieses Gases bei den angegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen bezeichnet. $\frac{16}{28} \cdot \frac{77}{23}$ Gewichtseinheiten Stickstoff erfüllen unter gleichen Umständen einen Raum von $\frac{16}{28} \cdot \frac{77}{23} \cdot \frac{1}{\sigma'}$ Volumeneinheiten, wenn σ' das specifische Gewicht (bei 0° und 760 mm) des Stickstoffs ist.

Bei der absoluten Temperatur 274° und Atmosphärendruck ist demnach das Volumen der Explosionsproducte w_1:

$$w_1 = \frac{11}{7} \cdot \frac{1}{\sigma''} + \frac{16}{28} \cdot \frac{77}{23} \cdot \frac{1}{\sigma'} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 3)$$

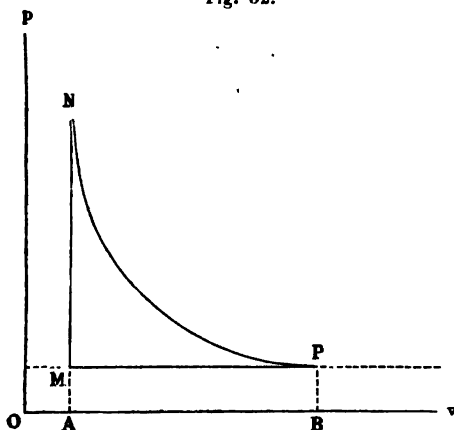
Aendert sich die Temperatur von T_0 auf T, so wird, da das Volumen das ursprüngliche bleibt, also w_1 ist, der Druck p_1 durch die Gleichung bestimmt:

$$\frac{p_1 \cdot w_1}{T} = \frac{1 \cdot w_1}{T_0}.$$

Benutzt man die bekannten Zahlwerthe für c_v und c_v', σ, σ' und σ'', so findet man auf diese Weise für p_1 die Zahl 14,55 Atmosphären und für $T - T_0$ ungefähr 4400° C. Diese Resultate sind jedoch ganz unbrauchbar, da nach den bekannten Versuchen von Bunsen (man sehe Bd. II, C, 9, S. 424) im vorliegenden Falle der Druck p_1 nur ungefähr den Werth von 7,25 Atmosphären erreicht.

Unter Berücksichtigung der von Bunsen beobachteten Thatsachen folgt ferner, dass es, selbst abgesehen von dem Wärmeaustausche, welcher durch die Wandungen des Cylinders während der Expansion des Gemisches stattfindet, absolut unzulässig ist, anzunehmen, die Expansion finde längs einer adiabatischen Curve statt. Bei sinkender Temperatur und abnehmendem Drucke wird vielmehr durch die verschwindende Dissociation diejenige Wärmemenge nachträglich dem Gase noch zugeführt, welche vorher, unmittelbar nach der Entzündung nicht entwickelt wurde. Die Gestalt der Druckcurve in dem von uns gezeichneten Diagramm Fig. 32 wird daher wesentlich anders aussehen, als sie dort auf Grund der alten Auffassungen gezeichnet worden war, sie wird im vorliegenden Beispiele nur ungefähr beim halben Drucke beginnen und viel langsamer abfallen, als ursprünglich angenommen wurde.

Fig. 32.



Der Charakter der Expansionscurve wird überhaupt nur äusserst schwierig theoretisch festgestellt werden können, da während der Expansion ein Theil der durch den stattfindenden chemischen Process entwickelten Wärme zugeführt und anderntheils ein erheblicher Theil der Wärme durch die Cylinderwände entzogen wird, und es vollständig unbekannt ist, nach welchen Gesetzen diese Zuführung und diese Ableitung der Wärme stattfindet. Besonders schwierig wird diese Aufgabe dadurch, dass diese Wärmeabgabe gleichzeitig von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher sich der Kolben im Cylinder bewegt.

Auch experimentell dürfte es nicht leicht sein, die richtige Gestalt der Expansionscurve *NP* zu bestimmen. Ist aber diese Curve nicht gegeben, so kann auch die Fläche *MNP*, welche die in der Maschine gewonnene Arbeit repräsentirt, nicht gefunden werden; damit aber wird es überhaupt unmöglich, wenn man nicht ganz willkürliche Annahmen machen will, eine zuverlässige Theorie dieser Maschinen aufzustellen.

Auch die neueren Autoren haben fast ausnahmslos angenommen, dass die Expansion längs einer Curve stattfinde, deren Gestalt durch die Gleichung:

$$p \,.\, v^m = const.$$

ausgedrückt werden kann.

Nimmt man nun an, dass der wirklich erreichte Maximaldruck *P* nur ein Bruchtheil η von dem sei, der sich ergeben haben würde, wenn keine Einwirkung der Dissociation stattgefunden hätte, so ist also der Maximaldruck $P = \eta \,.\, p_1$. Nimmt man ferner an, dass dieser Druck erreicht werde, ehe der Kolben merklich seinen Platz verlassen hat, so ist das Anfangsvolumen w_1, und die Constante auf der linken Seite der Gleichung beträgt: $P \,.\, w_1^m$, da der Anfangszustand nach der Explosion auch ein Punkt der Expansionscurve ist. Es würden auf dieser Curve p und v alsdann durch die Gleichung:

$$p \,.\, v^m = \eta \,.\, p_1 \,.\, w_1^m \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4)$$

zusammenhängen.

Nimmt man an, dass die Expansion fortgesetzt wird, bis p wieder bis auf den Atmosphärendruck p_0 gleich 1 gesunken ist, so findet man das Endvolumen v_2, bis zu welchem die Expansion des Gemisches getrieben wird, durch die Gleichung:

$$p_0 \,.\, v_2 = w_1 \,.\, (\eta \,.\, p_1)^{\frac{1}{m}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

Die absolute Temperatur T_2, welche stattfindet, wenn das Maximum der Expansion erreicht ist, findet sich dann aus der Gleichung (man sehe Bd. I, III, D, 13, S. 346, Gl. 39):

$$\frac{T_2}{T} = \left(\frac{w_1}{v_2}\right)^{m-1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 6)$$

Die von der Maschine geleistete nützliche Arbeit *L* wird repräsentirt durch die Fläche *MNP* des Diagramms. Es ist aber:

Fläche *MNP* = Fläche *ANPB* — Fläche *AMPB*.

Demnach:

$$L = \int_{w_1}^{v_2} p \,.\, dv - p_0 \,.\, (v_2 - w_1).$$

Nun ist aber:

$$p = \eta \cdot p_1 \cdot \left(\frac{w_1}{v}\right)^m,$$

demnach:

$$L = \frac{\eta \cdot p_1 \cdot w_1^m}{m-1} \cdot \left(\frac{1}{w_1^{m-1}} - \frac{1}{v_2^{m-1}}\right) - p_0 \cdot (v_2 - w_1) \quad . \quad . \; 7)$$

Diese Grösse muss noch durch das mechanische Aequivalent der Wärme, 425 kgm, dividirt werden, um die Quantität der in Arbeit verwandelten Wärmemenge zu bestimmen. Diese ist, wenn man mit $\eta \cdot p_1 \cdot w_1^m$ in die Klammer multiplicirt:

$$L = \frac{1}{J} \cdot \left[\frac{1}{(m-1)} (\eta \cdot p_1 \cdot w_1 - p_0 \cdot v_2) - p_0 \cdot (v_2 - w_1)\right].$$

Ein Kilogramm Kohlenoxyd aber entwickelte $\frac{q}{28}$ Wärmeeinheiten, demnach ist der Verwandlungscoefficient [1]) einer solchen Maschine:

$$W = \frac{28}{J \cdot q} \cdot \left(\frac{\eta \cdot p_1 \cdot w_1 - p_0 \cdot v_2}{m-1} - p_0 \cdot (v_2 - w_1)\right) \quad . \; . \; 8)$$

3. Die Anwendung von Leuchtgas in der älteren Gaskraftmaschine von Otto und Langen.

Nach den zuverlässigsten Analysen nehmen wir die volumetrische Zusammensetzung gereinigten Steinkohlengases im Mittel folgendermaassen an:

1 cbm Leuchtgas enthält:

Sumpfgas (CH_4)	0,42 cbm	0,3007 kg
Aethylen (C_2H_4)	0,08 „	0,1003 „
Wasserstoff (H_2)	0,40 „	0,0358 „
Kohlenoxyd (CO)	0,07 „	0,0878 „
Stickstoff (N_2)	0,03 „	0,0377 „
	1,00 cbm	wiegt 0,5623 kg (bei 0° und 760 mm Druck).

Die Dichte $\varDelta$ eines derartig zusammengesetzten Leuchtgases beträgt demnach:

$$\varDelta = \frac{0,562}{1,293} = 0,435 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 9)$$

1) Man sehe über diese Bezeichnung: die Vorrede zum ersten Bande dieses Werkes Seite 10.

Nimmt man an, die Verbrennungswärme sei für:

1 kg	Sumpfgas	=	13 100 Cal.
1 „	Aethylen	=	11 900 „
1 „	Wasserstoff	=	29 350 „
1 „	Kohlenoxyd	=	2 390 „

so erhält man für die bei Verbrennung von 1 cbm oder 0,562 kg Leuchtgas erzeugte Wärmemenge 6390 Calorien, und für die von 1 kg producirte Wärmemenge [1]):

$$K = 11\,360 \text{ Cal.} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 10)$$

Verwendet man in der Gasmaschine ein Gemenge von a cbm Luft mit 1 cbm Leuchtgas, so wiegt 1 cbm des Gemisches (bei 0^0 und Atmosphärendruck):

$$\sigma = \frac{a + 0{,}435}{a + 1} \cdot 1{,}293 \text{ kg} \quad \ldots\ldots \quad 11)$$

Die Dichte d dieses Gemisches ist:

$$d = \frac{a + 0{,}435}{a + 1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 12)$$

Wenn bei der Explosion eine vollständige Verbrennung stattfindet, so entsteht ein Gemenge von Kohlensäure, Wasserdampf, Stickstoff und Sauerstoff in nachstehendem Mischungsverhältnisse:

		Volumen bei 0^0 und 760 mm
Sauerstoff	= 0,298 a — 1,8842 kg	0,2081 a — 1,3176 cbm
Stickstoff	= 0,995 a + 0,0377 „	0,7919 a + 0,0300 „
Kohlensäure	= 1,2793 „	+ 0,6470 „
Wasserdampf	= 1,1295 „	+ 1,4013 „
Gesammtgewicht	= 1,293 a + 0,562 kg	a + 0,7607 cbm

Da vor der Entzündung das Volumen dieser Gewichtsmenge Gas unter sonst gleichen Umständen $a + 1$ cbm betragen hatte und nunmehr $a + 0{,}7607$ cbm ausmacht, so hat eine geringe Verdichtung stattgefunden.

Die Dichte der Explosionsproducte beträgt:

$$D = \frac{a + 0{,}435}{a + 0{,}761} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 13)$$

Die specifischen Wärmen des Gemenges nach der Explosion betragen nach den Rechnungen von Grashof [2]):

$$c_p = \frac{0{,}2375\,a + 0{,}343}{a + 0{,}83},\; c_v = \frac{0{,}1684\,a + 0{,}286}{a + 0{,}83} \quad \ldots \quad 14)$$

---

1) Grashof (Anhang zu Redtenbacher's Resultaten, 6. Aufl., Bassermann, Heidelberg 1875, S. 538) nimmt die Verbrennungswärme des Leuchtgases pro 1 kg zu 10 430 Cal.; G. Schmidt (Zeitschrift d. Oesterr. Ingenieurvereins Bd. 13, S. 90) zu 11 400 Cal. an.

2) Grashof, Resultate aus der mechan. Wärmetheorie. Anhang zur 6. Aufl. von Redtenbacher, Resultate für d. Maschinenbau. Heidelberg, Bassermann, 1875, S. 539.

Nehmen wir an, dass anfänglich nur der αte Theil der Wärmemenge K zur Wirkung im Gasgemische käme, welche ein Kilogramm Leuchtgas bei vollkommener Verbrennung zu erzeugen im Stande wäre. — Wir lassen hierbei unentschieden, ob der Rest der Wärmemenge K durch Wärmeabgabe an die Wände des Cylinders oder durch Dissociationsvorgänge gehindert wird, unmittelbar nach der Entzündung bei der Druck- und Temperaturerhöhung des Gases zur Geltung zu kommen [1]).

Die $a + 1$ cbm der ursprünglichen Mischung wiegen $\sigma . (a + 1)$ kg. Es werden nun 0,562 kg Leuchtgas verbrannt, also $\alpha . K . 0{,}562$ Calorien für Erhöhung des Druckes und der Temperatur verwendbar.

Zunächst erfolgt bei der Explosion die nahezu momentane Mittheilung der Wärme bei constantem Volumen an die $\sigma . (a + 1)$ kg des Gemenges. Es ist demnach, wenn die absolute Temperatur vor der Entzündung mit T_0 und unmittelbar nach der Explosion mit T_1 bezeichnet wird:

$$(T_1 - T_0) . c_v . \sigma . (a + 1) = \alpha . K . 0{,}562.$$

Dies giebt die Temperaturerhöhung:

$$T_1 - T_0 = \frac{\alpha . K . 0{,}562}{\sigma . (a + 1) . c_v} \quad \ldots \ldots \quad 15)$$

Bezeichnet man den Druck bei T_0 mit p_0 und bei T_1 Grad mit p_1 und berücksichtigt man, dass sich das Gas bei der Explosion im Verhältniss von $d : D$ verdichtet hat, das Volumen jedoch constant gleich V_0 bleibt, so findet man:

$$p_1 = \frac{d}{D} \cdot p_0 \cdot \frac{T_1}{T_0} \quad \ldots \ldots \quad 16)$$

Während der Expansion möge sich der Zustand des Gases nach dem Gesetze:

$$p . v^n = const.$$

ändern.

Ist nun V_0 das Anfangsvolumen und V_1 das Endvolumen, so ist die bei der Expansion vom Gase geleistete Arbeit:

$$L = \int_{V_0}^{V_1} p . dv,$$

oder, wenn man ausrechnet (die Details der Rechnung sehe man Bd. 1, III, D, 13, S. 346):

$$L = \frac{1}{n - 1} \cdot p_1 \cdot V_0 \cdot \left[1 - \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{n-1}\right]$$

---

1) Man sehe die Versuche von Bunsen, dieses Buch Bd. 2, II, C, 9, S. 424.

Bezeichnet nun F den Querschnitt des Cylinders, s den Abstand der unteren Kolbenfläche vom Boden des Cylinders im Momente der grössten Expansion und $e_1 . s$ im Augenblicke der Explosion, so ist:

$$V_0 = e_1 . s . F \text{ und } V_1 = s . F,$$

mithin:

$$\frac{V_0}{V_1} = e_1.$$

Führt man die Werthe von V_0 und V_1 in die Formel für L ein, so erhält man:

$$L = \frac{F . p_1 . s . e_1}{n - 1} . \left(1 - e_1^{n-1}\right) \quad . \; . \; . \; . \; 17)$$

Diese Arbeit dient einestheils dazu, den Luftdruck um den Weg $s - e_1 . s = s . (1 - e_1)$ zurückzuschieben. Die dazu erforderliche Arbeit L_1 besitzt die Grösse:

$$L_1 = F . s . p_0 . (1 - e_1).$$

Ausserdem sind Kolbenreibung und sonstige Widerstände des Mechanismus zu überwinden; bezeichnet man diesen Widerstand auf der Wegeinheit mit R, so ist die hierdurch consumirte Arbeit L_2:

$$L_2 = R . s . (1 - e_1).$$

Dem Beispiele Grashof's folgend kann man:

$$R = \varrho . F . p_0$$

setzen, und findet, dass die nach der Expansion disponible Arbeit gleich:

$$L - L_1 - L_2$$

ist.

Bei der Otto-Langen'schen Maschine älterer Construction lässt man nun die Expansion so weit fortschreiten, bis:

$$L - L_1 - L_2 = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 18)$$

wird. Bei den übrigen Gaskraftmaschinen wird der positive Ueberschuss, den obige Differenz lässt, unmittelbar auf die Arbeitsmaschinen übertragen.

Setzt man in Gl. 18) die Werthe ein, welche man im Vorhergehenden für die Arbeiten L, L_1 und L_2 gefunden hatte, so erhält man die Gleichung:

$$\frac{F . p_1 . s . e_1}{n - 1} . \left(1 - e_1^{n-1}\right) - F . s . p_0 . (1 - e_1) - R . s . (1 - e_1) = 0$$

oder:

$$\frac{e_1 . p_1 . (1 - e_1^{n-1})}{p_0 . n - 1} - (\varrho + 1) . (1 - e_1) = 0 \quad . \; . \; 19)$$

welche zur Bestimmung von n dienen kann.

Bei den erstgenannten Maschinen wird die nützliche Arbeit beim Zurückgehen des Kolbens durch den Luftdruck, respective, wenn der Cylinder nicht horizontal liegt, durch das niedersinkende Gewicht des Kolbens geleistet.

Während des Rückganges des Kolbens wird Wärme an die Cylinderwandungen und von diesen an das diese umfliessende Kühlwasser abgegeben, möglicherweise wird aber auch ein Theil der wegen eingetretener Dissociation vorher nicht zur Wirkung gelangten Wärme nunmehr bei abnehmender Temperatur nachträglich noch entwickelt. Da man nicht bestimmen kann, in welchem Stadium der Zustandsänderung der Theil der Wärme noch gebildet wird, welcher anfänglich nach den Bunsen'schen Erfahrungsresultaten nicht zur Entwickelung gelangte, so ist es geradezu unmöglich, eine vollständige Theorie der Gaskraftmaschinen aufzustellen.

Wir nehmen an, dass während des Rückganges des Kolbens die Zustandsänderung des Gases längs einer Curve erfolge, welche durch die Gleichung:

$$p \,.\, v^m = const. \qquad 20)$$

definirt wird.

Diese Curve (man sehe Fig. 33) beginnt nun mit einem Zustande, in welchem der Druck des Gases p_2 und das Gesammtvolumen V_1 ist und endet, wenn die Spannung des Gases gleich dem Drucke einer Atmosphäre geworden ist; denn bei Atmosphärendruck werden die Verbrennungsproducte ausgestossen. Wird das Gas mit der absoluten Temperatur T_2 aus dem Cylinder herausgestossen und war T_1 die Temperatur der Verbrennungsproducte unmittelbar nach der Explosion, so kann man das Volumen des Gases im Momente seines Austrittes aus dem Cylinder bestimmen. Die Gleichung der vollkommenen Gase giebt nämlich, wenn man das Volumen V_2 beim Austritt:

Fig. 33.

$$V_2 = F \,.\, s \,.\, e_2 \qquad 21)$$

setzt:

$$\frac{p_1 \,.\, F \,.\, e_1 \,.\, s}{T_1} = \frac{p_0 \,.\, F \,.\, e_2 \,.\, s}{T_2},$$

und hieraus findet man den Abstand $e_2 \, . \, s$ der unteren Fläche des Kolbens vom Cylinderboden, bei welchem der Abflusscanal des Gases geöffnet werden muss:

$$e_2 \, . \, s = \frac{p_1 \, . \, e_1 \, . \, T_2 \, . \, s}{p_0 \, . \, T_1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 22)$$

Mit Hülfe des soeben gefundenen e_2 bestimmt sich hierauf der Exponent m des Aenderungsgesetzes beim Niedergange des Kolbens aus der Gleichung:

$$p_2 \, . \, (F \, . \, s)^m = p_0 \, . \, (F \, . \, e_2 \, . \, s)^m \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 23)$$

in welcher alle Grössen ausser m bekannt sind.

Für Compression der Verbrennungsproducte von V_1 auf V_2 wird die Arbeit l verbraucht:

$$l = \frac{1}{m-1} \, . \, p_0 \, . \, F \, . \, e_2 \, . \, s \, . \left(1 - e_2^{\,m-1}\right) \quad . \; . \; . \quad 24)$$

Gleichzeitig muss die Kolbenreibung und müssen sonstige Widerstände überwunden werden; diese Widerstände mögen, auf die Wegeinheit des Kolbens bezogen, r betragen. Alsdann ist dieser Widerstand l_2 auf dem ganzen Kolbenwege:

$$l_2 = r \, . \, (1 - e_2) \, . \, s.$$

Setzt man auch hier:

$$r = \varrho' \, . \, F \, . \, p_0,$$

so erhält man:

$$l_2 = \varrho' \, . \, F \, . \, p_0 \, . \, s \, . \, (1 - e_2).$$

Ferner schiebt beim Rückgange des Kolbens der Luftdruck p_0 seine Angriffsfläche um den Weg $s - s \, . \, e_2$ vorwärts, die hierdurch geleistete Arbeit l_1 besitzt die Grösse:

$$l_1 = F \, . \, s \, . \, p_0 \, . \, (1 - e_2).$$

Die nützliche Arbeit λ ist demnach:

$$\lambda = l_1 - l - l_2,$$

oder, wenn man die gefundenen Werthe einsetzt:

$$\lambda = F \, . \, s \, . \, p_0 \, . \, (1 - e_2) - \frac{p_0 \, . \, F \, . \, e_2 \, . \, s}{m-1} \, . \left(1 - e_2^{\,m-1}\right)$$
$$- \, \varrho' \, . \, F \, . \, p_0 \, . \, s \, . \, (1 - e_2) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 25)$$

Hebt man $F \, . \, s \, . \, p_0$ aus, so findet man:

$$\lambda = F \, . \, s \, . \, p_0 \, . \left[(1 - e_2) \, . \, (1 - \varrho') - \frac{1}{m-1} \, . \, e_2 \, . \left(1 - e_2^{\,m-1}\right)\right].$$

Die in nützliche Arbeit verwandelte Wärme q ist demnach:

$$q = \frac{\lambda}{J} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 26)$$

wenn, wie gewöhnlich, J das mechanische Aequivalent der Wärme bezeichnet. — Beachten wir, dass zur ursprünglichen Kolbenfüllung $V_0 = F \cdot s \cdot e_1$ cbm des Gemisches nöthig waren; diese wiegen:

$$\frac{F \cdot s \cdot e_1 (a + 0{,}435) \cdot 1{,}293}{a + 1} \text{ kg}$$

und liefern bei vollkommener Verbrennung:

$$Q = \frac{F \cdot s \cdot e_1 \cdot 6390}{a + 1} \text{ Cal.} \quad \ldots \ldots \quad 27)$$

Demnach sind:

$$\frac{q}{Q} \cdot 100 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 28)$$

Procent der Wärme nützlich verwerthet worden.

Ein Zahlenbeispiel wird den Gang der Rechnung noch weiter veranschaulichen.

Setzt man $\alpha = \frac{2}{3}$, $a = 8$, so ist nach Gl. 14) und 15):

$$c_v = 0{,}190$$

und:

$$T_1 - T_0 = 1890^0.$$

Die Verdichtung $\frac{D}{d}$ beträgt alsdann:

$$\frac{D}{d} = 1{,}026.$$

Hieraus ergiebt sich der Druck p_1 nach der Explosion, da $p_0 = 1$ ist:

$$p_1 = 7{,}3 \text{ Atmosphären.}$$

Bei einer von Meidinger untersuchten Maschine von Otto-Langen, älterer Construction, war $s = 0{,}99$ m, $F = 0{,}01767$ qm, $s \cdot e_1 = 0{,}114$ m und:

$$R = 28{,}8 \text{ kg.}$$

Hieraus ergiebt sich:

$$\varrho = 0{,}157.$$

Substituirt man dies in die Gleichung 19), so erhält man zur Bestimmung von n die transcendente Gleichung:

$$1{,}215\, n - 2{,}215 = - e_1^{\,n-1}.$$

Diese Gleichung wird nahezu vollkommen befriedigt durch:

$$n = 1{,}6.$$

Mit dem gefundenen Exponenten findet man die Spannung p_2 am Ende der Expansion durch die Gleichung:

$$p_1 \cdot V_0^{1,6} = p_2 \cdot V_1^{1,6}.$$

Demnach ist:

$$p_2 = p_1 \cdot e_1^{1,6}$$

und ausgerechnet:

$$p_2 = 0,23 \text{ Atmosphären.}$$

Man sieht also, dass die Spannung in dieser Otto-Langen'schen Maschine am Ende der Expansion nicht mehr ganz $^1/_4$ Atmosphäre beträgt. Die Temperatur T' am Ende der Expansion beträgt:

$$T' = 580^0$$

oder ungefähr:

$$306^0$$

der hunderttheiligen Scala.

Das Volumen des Gases beim Austritte aus dem Cylinder findet man durch Bestimmung der Grösse $s \cdot e_2$, und diese ergiebt sich, da Meidinger die Temperatur der aus dem Cylinder ausströmenden Gase zu ungefähr 200^0, also nahezu $T_2 = 474^0$, beobachtet hat, nach Gl. 22)

$$e_2 \cdot s = 0,18 \text{ m}$$

und den Exponenten m des zweiten Aenderungsgesetzes beim Rückgange des Kolbens nach Gl. 23):

$$m = 0,87.$$

Beim Rückgange des Kolbens ist:

$$r = -\ 14,8, \text{ demnach } \varrho' = -\ 0,08$$ [1]).

Hieraus ergiebt sich alsdann nach Gleichung 25):

$$\lambda = 96,6 \text{ kgm.}$$

Demnach beträgt die für jedes Kolbenspiel im ungeschlossenen Kreisprocesse in Arbeit verwandelte Wärme:

$$q = \frac{\lambda}{J} = 0,227 \text{ Cal.}$$

Die pro Kolbenspiel überhaupt aufgewendete Wärme beträgt nach Gleichung 27):

$$Q = 1,416 \text{ Cal.}$$

Hiernach würden theoretisch ungefähr:

16 Proc.

der durch die Explosion des Leuchtgases producirten Wärme überhaupt in der Maschine in nützliche Arbeit verwandelt werden.

---

[1]) Die älteren Otto-Langen'schen Maschinen besitzen verticale Cylinder und beim Niedergange ist das Gewicht des Kolbens und der Zahnstange grösser, als der Reibungswiderstand, daher das negative r.

Die Otto-Langen'schen Gaskraftmaschinen älterer Construction consumiren bei voller Inanspruchnahme ungefähr 1,2 cbm Gas (den Gasverbrauch des Entzündungsflämmchens mit eingerechnet) pro Stunde und Pferdekraft disponibler Arbeit. Eine Pferdekraft pro Stunde entspricht einer Arbeit von

$$75 \,.\, 60 \,.\, 60 = 270000 \text{ kg.}$$

Diese sind aber:

$$\frac{270000}{425} = 635 \text{ Calorien}$$

äquivalent.

Die 1,2 cbm Gas erzeugen

$$1,2 \times 6390 = 7668 \text{ Calorien,}$$

demnach werden thatsächlich nur ungefähr:

$$\frac{635}{7668} \,.\, 100 = 8 \text{ Procent}$$

der in der Maschine erzeugten Wärme in wirklich nutzbringende Arbeit umgesetzt; 92 Procent gehen verloren.

4. Der geräuschlose Otto-Gasmotor[1]).

Die ausserordentlich günstige Aufnahme, welche die nach dem Principe von Langen und Otto construirten Maschinen in der Praxis, zumal für die Zwecke des Kleingewerbes, gefunden hatten (in den zehn Jahren von 1866 bis 1876 waren 4500 Maschinen dieser Art in Thätigkeit gesetzt worden), veranlassten Otto, auf dem einmal betretenen Wege fortzuschreiten und weitere Mängel der bisherigen Einrichtung zu vermeiden. Bei diesem Streben, das bereits Geleistete zu verbessern, wurde er jedoch dazu geführt, den vorher eingeschlagenen indirecten Weg wieder zu verlassen und direct die durch die Explosion des Gases erzeugte Arbeit auf die Maschinenwelle zu übertragen. Der neue Otto'sche Motor, gewöhnlich der Geräuschlose genannt, hat mit der älteren atmosphärischen Gaskraftmaschine nur den Betrieb durch Leuchtgas gemein; im Uebrigen ist die Construction durchaus neu und eigenthümlich. Die schädlichen Einflüsse der Explosion, welche bei den ebenfalls direct wirkenden Maschinen von Lenoir und Hugon so störend waren, sind durch neue sinnreiche Einrichtungen fast vollständig vermieden.

Die Maschine ist einfach wirkend. Der Cylinder ist etwas länger als der Kolbenhub, so dass, wenn der Kolben sich in der innersten Stel-

---

[1]) Man vergleiche den Auszug aus einem Vortrage des Herrn A. Slaby in: Bericht über die Sitzungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Berlin. Sitzung vom 4. Februar 1878, S. 46 bis 55.

lung befindet, zwischen ihm und dem Cylinderboden noch ein angemessener Raum übrig bleibt. Dieser Raum ist mit einem Theil der von der letzten Füllung herrührenden gasigen Verbrennungsproducte gefüllt. Das Gemisch aus Gas und Luft, die eigentliche Ladung, wird in die Maschine bei atmosphärischer Spannung eingeführt, während der Kolben sich nach auswärts bewegt. Die Maschine hat zu diesem Behufe einen Schieber *B* mit geeigneten Oeffnungen, dessen Bewegung so regulirt ist, dass während der ersten Hälfte des Kolbenhubes Luft allein in den Cylinder tritt, während bei dem zweiten Theile dieses Hubes eine Mischung von Gas und Luft einströmt. Der Cylinder ist am Schlusse des ersten Kolbenhubes mit drei Schichten verschiedener Gasarten gefüllt: zunächst dem Kolben befinden sich rückständige Verbrennungsgase, dann Luft und schliesslich das explosible Gemisch aus Luft und Leuchtgas. Der Kolben *C* der Maschine geht nun zunächst zurück und comprimirt den Inhalt des Cylinders *A* bis auf den zuerst erwähnten Raum, wobei die Gase sich ein wenig mit einander vermischen. Am Cylinderboden bleibt demnach das Gasgemisch am meisten gesättigt, und zwischen dem explosiven Gemisch und dem Kolben bleibt eine Schicht nicht explosiblen Gases, welches gewissermaassen wie ein elastisches Kissen den durch die Explosion erzeugten Stoss aufnimmt. Durch den Schieber *B* der Maschine wird nun eine Verbindung hergestellt zwischen einer kleinen von aussen hereintransportirten Vermittelungsflamme und dem Inhalte des Cylinders.

Die Zündung und die Explosion der ersten Schichten erfolgt, während der Kolben im todten Punkt steht. Eine momentane Verbrennung des gesammten eingeschlossenen explosiven Gasgemisches kann in Folge der Dissociation und auch wegen der geschilderten Anordnung kaum stattfinden; die Verbrennung wird erst ganz allmälig eine vollkommene werden. Die auf diese Weise hervorgerufene allmälige Expansion überträgt nutzbare Arbeit auf den Kolben und weiterhin auf ein Schwungrad, dessen lebendige Kraft den abermaligen Rückgang des Kolbens und den damit verbundenen Austritt der Verbrennungsproducte durch ein geeignetes Ventil, sowie die Compression bei Beginn der nächsten Arbeitsperiode zu leisten hat. Das Ventil *b*, welches den Verbrennungsproducten den Austritt gestattet, öffnet sich bei Beginn der Rückbewegung des Kolbens und schliesst sich, wenn dieser seine innerste Stellung erreicht hat.

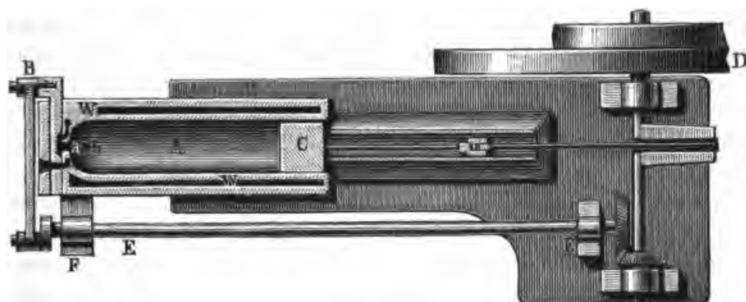
Wesentlich neu an diesem verbesserten Otto'schen Motor ist demnach der Umstand, dass sich zwischen dem explodirenden Gasgemische und dem Kolben eine Schicht unverbrennlichen Gases befindet, und dass die Cylinderfüllung vor der Explosion sich in Folge der vorhergegangenen Compression bereits unter höherem Drucke befindet.

Diese beiden charakteristischen Abweichungen des Otto'schen von den früher construirten Gasmotoren bewirken thatsächlich, dass die Heftigkeit des Stosses auf den Kolben und die mit demselben verbundenen Maschinentheile im Momente der Explosion ausserordentlich abgeschwächt

wird, und der Gang dieser Kraftmaschinen daher ungemein viel weniger geräuschvoll ist, als der aller anderen auf dem Explosionsprincipe beruhenden Motoren.

Die allgemeine Disposition der Maschine, Fig. 34, ist ziemlich einfach. Der Cylinder *A* liegt horizontal und ist mit einem Wassermantel *W* ver-

Fig. 34.



sehen, damit einer zu grossen Erhitzung der Cylinderwände vorgebeugt werde. Die abzuleitende Wärme ist nicht übermässig und verlangt nicht, wie bei den Maschinen von Lenoir und Hugon, einen constanten Durchfluss kalten Wassers. Die Anwendung eines geschlossenen Reservoirs genügt, um die Temperatur der Cylinderwände ziemlich niedrig zu erhalten.

Der hintere Theil des Hohlraumes des Cylinders ist rund oder conisch und dient dazu, die bei der Compression im Cylinder enthaltenen Gase aufzunehmen. Der Boden des Cylinders ist durchbohrt und hat eine Oeffnung *a*, durch welche die Füllung der Maschine und die Zündung der Ladung erfolgt. Die Oeffnung *a* wird durch einen Schieber *B* verschlossen, dessen besondere Einrichtung hier nicht beschrieben werden kann. Eine zweite Oeffnung *b* im hinteren Theile des Cylinders dient für die Ausstossung der Verbrennungsproducte; dieselbe mündet in einen Canal, der durch ein Kegelventil mittelst Federdruck geschlossen und zu geeigneter Zeit von der Maschine selbstthätig geöffnet wird. *C* ist der Kolben der Maschine, der mittelst Kreuzkopf und Lenkstange seine Bewegung auf ein starkes Schwungrad *D* überträgt. Die Steuerung der Maschine erfolgt durch eine Hülfswelle *E*, welche seitlich neben dem Cylinder liegt und ihre Drehung von der Hauptwelle aus mittelst conischer Räder unter einer Uebersetzung 2 : 1 erhält, so dass also die Steuerwelle nur eine Umdrehung ausführt, während der Kolben der Maschine zwei Doppelhübe vollzieht. Die Hülfswelle *E* trägt an ihrem linken Ende eine Kurbel *F*, von welcher der Schieber *B* seine hin- und hergehenden Bewegungen erhält.

Auf die höchst sinnreichen und zum Theil sehr complicirten mechanischen Einrichtungen, durch welche die eigenthümlichen Bewegungen und verschiedenartigen Functionen des Schiebers und der Ventile ermöglicht werden, können wir uns hier nicht einlassen.

Die Reihe von Zustandsänderungen, der das Gas unterworfen wird, zerfällt bei der eigenartigen Functionsweise des Otto'schen geräuschlosen Motors demnach in fünf Hauptperioden.

Die erste Periode zerfällt in drei Unterabtheilungen. Anfänglich sind im Cylinder, während der Kolben sich in der innersten Stellung befindet, nur Verbrennungsproducte der letzten Explosion vorhanden, hierauf wird während der ersten Hälfte der Bewegung des Kolbens nach auswärts nur atmosphärische Luft eingesaugt, dann während des Restes der Kolbenbewegung ein Gemisch von Luft und Leuchtgas. Während dieser ganzen ersten Periode der Kolbenbewegung bleibt der Druck constant gleich dem Atmosphärendrucke, die Temperatur der Cylinderfüllung wird nicht an allen Stellen dieselbe sein, da die Explosionsrückstände, welche anfänglich vorhanden waren, eine höhere Temperatur besitzen, als die eintretenden Luftmengen und das eintretende Gasgemisch, welche an den Cylinderwänden nur wenig über die Temperatur der Umgebung der Maschine erwärmt werden.

Die zweite Periode ist die der Compression. Der Kolben macht seinen ganzen Weg zurück, und da der Gang der Maschine ein sehr rascher ist [170 Kolbenhübe per Minute [1])], so wird man annehmen können, dass diese Compression nahezu längs einer adiabatischen Curve, also ohne Aufnahme und Abgabe von Wärme stattfinde. Der Enddruck beträgt ungefähr 2 Atmosphären, und die Temperatur des Gases ist während dieser Periode erheblich gestiegen.

In der nunmehr beginnenden dritten Periode, welche von ausserordentlich geringer zeitlicher Dauer ist, erfolgt die Explosion der verbrennlichen Bestandtheile bei nahezu constantem Volumen; Temperatur und Druck steigen hierbei äusserst rapid. Der Druck erreicht beinahe 10 Atmosphären, die Temperatur erhebt sich beträchtlich.

Während der vierten Periode wird nunmehr der Theil der verbrennlichen Bestandtheile, welcher noch nicht verbrannt war, vollends verbrannt, und die mit wachsender Expansion abnehmende Dissociation producirt den Rest der Wärmemenge, welcher in der vorhergehenden Periode noch nicht zur Wirkung gelangen konnte. — Die Expansion wird fortgesetzt, bis noch nicht ganz Atmosphärendruck erreicht ist.

Mit dem Rückgange des Kolbens in das Innere des Cylinders beginnt die fünfte und letzte Periode. Da sich bei Beginn dieses Abschnittes das Ventil bei *b* öffnet, welches die Communication zwischen

---

[1]) Dies ist eine Mittelzahl, entnommen dem Werke von: E. Brauer und A. Slaby. Versuche über Leistung und Brennmaterialverbrauch von Kleinmotoren. Berlin, J. Springer, 1879. Heft 1, S. 29.

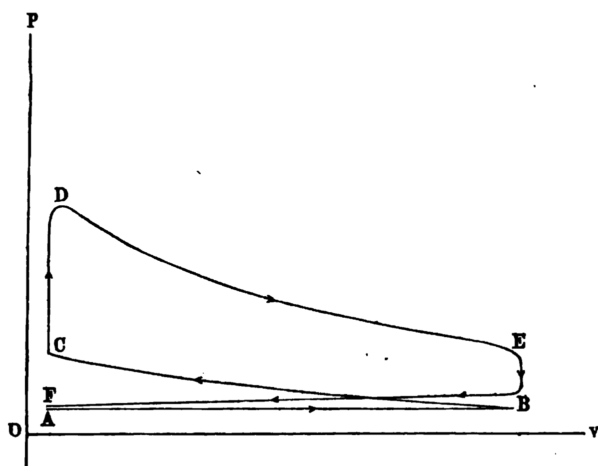
dem Cylinderinhalte und der freien Atmosphäre herstellt, so sinkt der Druck im Innern des Cylinders sehr rasch auf Atmosphärenspannung, und bei diesem Drucke entweichen die gasigen Verbrennungsproducte bis auf denjenigen Rest derselben, der im halbkugelförmigen Hohlraume des Cylinders bei der tiefsten Stellung des Kolbens jedesmal zurückbleibt.

Damit ist ein Spiel der Maschine beendet, und es beginnt die nämliche Reihe von Zustandsänderungen von Neuem.

Beistehende Figur 35 giebt ein angenähertes Bild, welches sich auch ziemlich gut an die von den Herren Brauer und Slaby direct beobachteten Indicatordiagramme anschliesst[1]).

Die erste Periode umfasst die untere horizontale Linie AB; die zweite oder Compressionsperiode ist dargestellt durch die adiabatische

Fig. 35.



Curve BC. Die nahezu verticale Linie CD endlich repräsentirt die dritte oder eigentliche Explosionsperiode. Längs der Linie DE findet in der vierten Periode die Expansion statt; es ist dies eine Curve von der Art:

$$p \,.\, v^m = const.$$

Auf dem zum grössten Theil horizontalen Curvenstücke EF vollzieht sich endlich die Rückkehr zu dem ursprünglichen Zustande.

Da uns nichts hindert, anzunehmen, es sei der unter dem Kolben selbst bei der innersten Stellung desselben zurückbleibende Rest der Explosionsproducte immer die nämliche Gasmenge, so beschreibt diese einen vollständigen, geschlossenen, umkehrbaren Kreisprocess. Wir haben es

1) Ueber Indicatoren und Indicatordiagramme sehe man Bd. 1 dieses Buches, S. 17.

in dem geräuschlosen Otto'schen Motor also eigentlich mit einer Combination des Principes der Heissluft- und der Explosionsmaschinen zu thun [1]).

Es mag unterbleiben, hier eine Theorie dieser Maschinen zu entwickeln. Die Unmöglichkeit, den Einfluss der Dissociation auf die dritte und vierte Periode des nicht umkehrbaren Kreisprocesses zu übersehen, lässt ohnehin das Fundament eines jeden Versuches in dieser Richtung höchst unsicher erscheinen; auch würde die Theorie dieser Maschinen in der Hauptsache nur eine Wiederholung des zumeist schon in Capitel 2 und 3 Mitgetheilten bedingen.

Wir theilen nur noch mit, dass der Gasconsum pro Stunde und Pferdestärke in diesen Motoren zu ungefähr 1,1 cbm (circa 20 Pfennige im Werthe) beobachtet worden ist [2]).

Eine Pferdestärke pro Stunde entspricht einer Arbeitsleistung von 270000 kg, welche 635 Calorien äquivalent sind. Die consumirten 1,1 cbm Leuchtgas aber entwickeln sehr nahe 7029 Calorien, demnach werden ungefähr 9 Procent der im Cylinder entwickelten Wärme in ausserhalb der Maschine disponible Arbeit verwandelt.

Dampfmaschinen von so geringer Pferdestärke, dass dieselben hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit ungefähr mit den Gasmotoren verglichen werden können (zwei- bis sechspferdige), consumiren pro Stunde und Pferdekraft ungefähr 4 kg Steinkohlen [3]). Nimmt man nun an, dass bei Verbrennung von 1 kg Steinkohlen im Mittel 6000 Cal. producirt werden, so müssen demnach 24000 Cal. auf dem Kesselroste erzeugt werden, um die der einstündigen Arbeit einer Pferdekraft äquivalente Wärmemenge von 650 Cal. in nützliche Arbeit zu verwandeln. Bei kleinen Dampfmaschinen werden demnach nur ungefähr 2,7 Proc. der auf dem Roste der Feuerungsanlage entwickelten Wärme in ausserhalb der Maschine disponible Arbeit umgesetzt.

---

[1]) Reuleaux hat (Sitzungsbericht des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Berlin, Sitzung vom 4. Februar 1878, S. 54) darauf aufmerksam gemacht, dass die Explosionsproducte ein Gemisch von Gasen und Wasserdampf sind.

[2]) Brauer und Slaby, a. a. O., S. 29 fanden: 1,14 cbm, 1,07 cbm und 1,00 cbm pro Stunde und Pferdestärke an drei verschiedenen Maschinen.

[3]) Redtenbacher, Resultate für den Maschinenbau. Heidelberg, Bassermann, 6. Aufl. 1875, S. 242 bis 252.

ANHANG.

F. Ueber die Verwendung des Dampfes zur Fortschleuderung von Geschossen.

1. Ableitung der allgemeinen Formeln.

Nachdem wir die Anwendung von Explosivstoffen zur Arbeitsleistung in Maschinen besprochen haben, liegt die Frage sehr nahe, ob man nicht ebenso, wie man Maschinen mit Explosivstoffen betreibt, es auch umgekehrt ermöglichen könne, den Körper, welcher gewöhnlich in den Arbeitsmaschinen verwendet wird, den Wasserdampf, zur Bewegung der Geschosse in den Geschützrohren zu gebrauchen.

Diese Frage ist bekanntlich wiederholt in militärischen Kreisen und von hervorragenden Ingenieuren ventilirt worden; alle Versuche, den Gedanken praktisch zu realisiren, sind jedoch ausnahmslos ungünstig ausgefallen. Die Behandlung dieses Problemes mit Hülfe der Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie giebt in einfacher Weise darüber Aufschluss, warum man auf diesem Wege zu befriedigenden Resultaten bisher nicht gelangen konnte [1]).

Nehmen wir an, es befinde sich in Verbindung mit dem Rohre eines Geschützes ein Reservoir, welches flüssiges und dampfförmiges Wasser von hoher Temperatur enthält. Durch eine geeignete Vorrichtung könne man nach Belieben den Druck dieses Gemisches auf ein am Boden des Laufes befindliches Geschoss wirken lassen. Gestattet man der in der Flüssigkeit, respective im Dampfe befindlichen Energie auf das Geschoss zu wirken, so wird Flüssigkeit verdampfen, und während der Bildung und Expansion des Dampfes wird das Geschoss im Rohre mit progressiver Geschwindigkeit vorwärts bewegt werden.

---

1) Man sehe z. B. über das Perkin'sche Dampfgewehr, Engineer, Bd. 12, S. 390, und über Dampfartillerie im Allgemeinen, Dingler, Polyt. Journ. Bd. 199, S. 41.

Die nächste Aufgabe würde die sein, die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit welcher in diesem Falle ein Geschoss die Mündung verlässt, wenn Anfangszustand, Quantität, Volumenverhältniss des Wassers und Dampfes, das Gewicht des Geschosses und die Dimensionen des Rohres bekannt sind. Ausgehend von der Theorie St. Robert's hatten wir für die Bewegung der Geschosse in den Geschützläufen bekanntlich die Gleichung gefunden (man sehe Bd. 2, II, D, 4, S. 474, Gl. 12):

$$\left(M + \frac{m}{3}\right) \cdot \frac{u^2}{2} = J \,.\, \pi \,.\, C \,.\, (T_1 - T_2) + J \,.\, q \quad . \; . \; 1)$$

worin die einzelnen Grössen folgende Bedeutung hatten:

M = Masse des Geschosses,
m = Masse der Ladung,
π das Gewicht des verbrannten Theiles der Ladung im Momente, in welchem das Geschoss das Geschützrohr verlässt.

Hierin ist ferner:

$$J \,.\, [q + \pi \,.\, C \,.\, (T_1 - T_2)] = U_1 - U_2 \quad . \; . \; . \; . \; 2)$$

die Aenderung der inneren Energie des Systemes während der Bewegung des Geschosses im Geschützrohre.

Man kann diese Gleichung für den vorliegenden Zweck daher auch schreiben:

$$\left(M + \frac{m}{3}\right) \cdot \frac{u^2}{2} = U_1 - U_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 3)$$

da die Ableitung der linken Seite der Gleichung 1) von der Art der Substanz, welche die Fortbewegung des Geschosses im Rohre bewirkt, unabhängig ist.

Vorausgesetzt ist, dass es gestattet sei, die Geschwindigkeit des Rückstosses, den Luftwiderstand und auch die von den Wänden des Rohres absorbirte Wärme zu vernachlässigen, und dass die Annahmen erfüllt seien, welche früher (S. 473, nach Gl. 10) von uns angeführt worden sind.

Es gilt nun für $U_1 - U_2$ die Werthe einzusetzen, welche für die innere Energie eines Gemisches von Wasser in flüssigem und gasförmigem Zustande giltig sind.

Die hierauf bezüglichen Formeln sind früher (Bd. 1, VI, A, 4 und 5, S. 744 bis 748) entwickelt worden.

Besteht anfänglich bei der Temperatur T_1 das Gemisch aus x_1 Gewichtstheilen Flüssigkeit und aus y_1 Gewichtstheilen gesättigtem Dampf, so ist die innere Energie in diesem Zustande:

$$U_1 = J \,.\, x_1 \,.\, \left\{\int_{T_0}^{T'} \Gamma_p \,.\, dT + \zeta_{T'} + \int_{T'}^{T_1} c_p \,.\, dT\right\}$$

$$+ y_1 . \left\{ J \left[\int_{T_0}^{T'} \Gamma_p . dT + \zeta_{T'} + \int_{T'}^{T_1} c_p . dT \right] \right.$$

$$\left. + (s'_1 - s_1) . T_1^2 . \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \right)_{T = T_1} \right\}$$

Am Ende der Zustandsänderung, in dem Momente, in welchem das Geschoss den Lauf verlässt, sollen x_2 kg Wasser und y_2 kg gesättigter Dampf vorhanden sein, und die absolute Temperatur des Gemisches mag T_2 betragen. Es ist ganz entsprechend die innere Energie alsdann:

$$U_2 = J . x_2 . \left\{ \int_{T_0}^{T'} \Gamma_p . dT + \zeta_{T'} + \int_{T'}^{T_2} c_p . dT \right\}$$

$$+ y_2 . \left\{ J \left[\int_{T_0}^{T'} \Gamma_p . dT + \zeta_{T'} + \int_{T'}^{T_2} c_p . dT \right] \right.$$

$$\left. + (s'_2 - s_2) . T_2^2 . \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \right)_{T = T_2} \right\}$$

Hierin haben die einzelnen Grössen beistehende Bedeutungen:

J ist das mechanische Aequivalent der Wärme, Γ_p die specifische Wärme des Eises, c_p die des flüssigen Wassers bei constantem Drucke, $\zeta_{T'}$ die latente Schmelzwärme des Eises, f die Spannkraft des gesättigten Dampfes, s'_1 resp. s'_2 das specifische Volumen des gesättigten Dampfes, s_1 resp. s_2 das specifische Volumen des Wassers bei der absoluten Temperatur T_1 und T_2. T' endlich ist die Schmelztemperatur des Eises.

Es bestehen aber ausserdem, wenn G das Gewicht des überhaupt als Flüssigkeit und Dampf zur Verwendung gebrachten Wassers bezeichnet, die Gleichungen:

$$x_1 + y_1 = x_2 + y_2 = G \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 4)$$

Führt man dies ein und bildet die Differenz zwischen U_2 und U_1, so ist:

$$U_2 - U_1 = J . G . \int_{T_1}^{T_2} c_p . dT - y_1 . (s'_1 - s_1) . T_1^2 . \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \right)_{T = T_1}$$

$$+ y_2 . (s'_2 - s_2) . T_2^2 . \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \right)_{T = T_2}$$

Wenn man hierin die Factoren von der Form:

$$(s' - s) \,.\, T^2 \,.\, \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T}\right)$$

ausrechnet, ergiebt sich:

$$(s' - s) \,.\, T^2 \cdot \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} = -(s' - s) \,.\, f + (s' - s) \,.\, T \cdot \frac{\partial f}{\partial T}.$$

Nach der bekannten Clapeyron'schen Gleichung (man sehe Bd. 1, V, B, 14, S. 614, Gl. 25) ist aber:

$$y \,.\, (s' - s) \,.\, T \cdot \frac{\partial f}{\partial T} = J \,.\, r \,.\, y,$$

wenn r die latente Wärme der Verdampfung bei der Temperatur T bezeichnet, und man erhält somit schliesslich:

$$y \,.\, (s' - s) \,.\, T^2 \cdot \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} = y \,.\, J \,.\, r - y \,.\, (s' - s) \,.\, f.$$

Wenn man dies in die Gleichung für $U_2 - U_1$ einführt, erhält man:

$$U_2 - U_1 = J \,.\, G \,.\, \int_{T_1}^{T_2} c_p \,.\, dT + J \,.\, y_2 \,.\, r_2 - J \,.\, y_1 \,.\, r_1 - y_2 \,.\, (s'_2 - s_2) \,.\, f_{T_2}$$
$$+ y_1 \,.\, (s'_1 - s_1) \,.\, f_{T_1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 5)$$

Nimmt man ferner an, dass die Zustandsänderung des Dampfes vor sich geht, ohne dass Wärme aufgenommen oder abgegeben wird, so gilt bekanntlich (man sehe Bd. 1, V, E, 2, S. 673, Gl. 14) die Beziehung:

$$\frac{r_2 \,.\, y_2}{T_2} - \frac{r_1 \,.\, y_1}{T_1} - G \,.\, \int_{T_2}^{T_1} \mu \cdot \frac{dT}{T} = 0 \quad . \; . \; . \; . \quad 6)$$

wenn μ die specifische Wärme des siedenden Wassers bezeichnet.

Die nunmehr erhaltenen Gleichungen genügen zur Lösung des Problemes.

Wir können als von Anfang an gegeben ansehen die Grössen x_1, y_1, f_{T_1}, T_1, s'_1, s_1, ferner G und das Anfangsvolumen V_1 des Gemisches von Dampf und Wasser und das Endvolumen $V_2 = V_1 + v$, wenn v das Volumen des Geschützrohres bezeichnet. Ferner sind die Grössen r_2, s'_2, s_2, f_{T_2} sämmtlich sofort bestimmt, sowie die Grösse T_2 gefunden ist. Die letztangeführte Gleichung 6) enthält demnach zur Zeit noch zwei unabhängige Unbekannte, nämlich T_2 und y_2.

Es besteht aber auch noch eine weitere Gleichung. Das Volumen V des Gemisches von Dampf und Wasser zu irgend einer Zeit besteht aus dem Volumen des Wassers $x \,.\, s$ und dem Volumen des Dampfes $y \,.\, s'$. Setzt man dies in die Gleichung $V_2 = V_1 + v$ ein, so ergiebt sich:

$$x_2 \,.\, s_2 + y_2 \,.\, s'_2 - (x_1 \,.\, s_1 + y_1 \,.\, s'_1) = v \quad . \; . \; . \quad 7)$$

Führt man hierin die Werthe von x_2 und x_1 aus Gl. 4) ein:

$$x_2 = G - y_2 \qquad x_1 = G - y_1,$$

so erhält man:

$$s_2 \,.\, G + y_2 \,.\, (s'_2 - s_2) - s_1 \,.\, G - y_1 \,.\, (s'_1 - s_1) = v.$$

Da nun aber das specifische Volumen des Wassers sich mit der Temperatur äusserst wenig ändert, so kann man für eine solche äusserst rohe Annäherungsrechnung, wie es die ist, um welche es sich im vorliegenden Falle handelt, ohne wesentlichen Fehler:

$$s_1 = s_2$$

setzen; denn die Dichte des flüssigen Wassers ändert sich mit der Temperatur nur äusserst wenig.

Alsdann erhält man:

$$y_2 \,.\, (s'_2 - s_2) = y_1 \,.\, (s'_1 - s_1) + v$$

oder:

$$y_2 = \frac{y_1 \,.\, (s'_1 - s_1) + v}{s'_2 - s_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 8)$$

Führt man dies in die Gleichung der adiabatischen Curve des Dampf- und Flüssigkeitsgemisches, Gl. 6), ein, so enthält dieselbe nunmehr lediglich Functionen von T_2 und kann zur Bestimmung von T_2 unmittelbar verwendet werden.

Die Lösung der Gleichung nach T_2 geschieht alsdann durch Probiren unter Anwendung der früher von uns für Wasser und gesättigten Dampf mitgetheilten Tabellen (Bd. 1, S. 588 bis 594) und Constanten (Bd. 1, S. 620).

Hat man T_2 gefunden, so kann hiermit die Grösse $U_2 - U_1$ und daraus die Geschwindigkeit u bestimmt werden, mit der das Geschoss die Mündung des Rohres verlässt.

2. Durchrechnung eines speciellen Falles und numerischen Beispieles.

Setzen wir voraus, es sei anfänglich nur Wasser von der Temperatur T_1, jedoch kein Dampf vorhanden[1]), so ist:

[1]) St. Robert behandelt diesen einfachen Fall in seinem trefflichen Werke: Principes de thermodynamique, 2. Auflage, S. 282. Wir entnehmen demselben die nachstehenden Zahlwerthe.

$$y_1 = 0$$

und die Gleichung der adiabatischen Curve nimmt die einfachere Form an

$$\frac{r_2 \cdot y_2}{T_2} = G \cdot \int_{T_2}^{T_1} \frac{\mu}{T} \cdot dT \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 9)$$

Die Gleichung für $U_2 - U_1$ geht über in:

$$U_2 - U_1 = J \cdot G \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot dT + J \cdot r_2 \cdot y_2 - y_2 \cdot (s'_2 - s_2) \cdot f_{T_2} \quad . \; 10)$$

Für die numerische Rechnung kann man die Formeln noch etwas bequemer machen, wenn man für $y_2 \cdot (s'_2 - s_2)$ den Werth:

$$y_2 \cdot (s'_2 - s_2) = v$$

einführt.

Die Grösse $r_2 \cdot y_2$ wird besser noch aus der Gleichung 9) eliminirt. Dies geschieht mit Hülfe der beiden Gleichungen:

$$v = y_2 \cdot (s'_2 - s_2)$$

und:

$$\frac{r}{T} = \frac{s' - s}{J} \cdot \frac{\partial f}{T}.$$

Denn hiernach ist:

$$\frac{y_2 \cdot r_2}{T_2} = \frac{v}{J} \cdot \left(\frac{df}{dT}\right)_{T = T_2}.$$

Auch setzt man angenähert:

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{\mu}{T} \cdot dT = c_p \cdot lognat \frac{T_1}{T_2}$$

und erhält somit zur Bestimmung von T_2 die transcendente Gleichung:

$$\frac{v}{J} \cdot \left(\frac{df}{\partial T}\right)_{T=T_2} + G \cdot c_p \cdot lognat \frac{T_1}{T_2} = 0 \quad . \; . \; . \; . \quad 11)$$

Nimmt man nun an, es betrage das Gewicht des Wassers $G = 1$ **kg**, das Gewicht des Geschosses 4,5 kg und das Volumen v des Laufes nach Abzug des Raumes, den die Ladung ausfüllt, 0,00937 cbm [1]); die Anfangstemperatur sei 200° C., also $T_1 = 474$; so ergiebt sich, wenn man sich der in den Tafeln und sonst früher von uns gegebenen Werthe bedient:

$$T_2 = 451{,}8^0.$$

---

[1]) Diese Zahlen entsprechen ungefähr den Dimensionen eines französischen Feldgeschützes, welches ehedem als Achtpfünder bezeichnet wurde.

Damit aber findet man:

$$U_2 - U_1 = - 1145,4 \text{ kg}.$$

Hierdurch erhält man zur Bestimmung der Geschwindigkeit u, mit der das Geschoss die Mündung verlässt, die Gleichung:

$$\left(M + \frac{m}{3}\right) \cdot \frac{u^2}{2} = 1145,2.$$

Da nun aber die Masse des Geschosses, respective der Ladung die Werthe haben:

$$M = \frac{4,5}{g} \qquad m = \frac{1}{g},$$

wenn g die Acceleration der Schwere bedeutet, so erhält man:

$$u = \sqrt{\frac{2\,g\,1145,4}{4,833}} = 68,2 \; m.$$

Diese Geschwindigkeit ist aber verhältnissmässig zu gering, da man bei Anwendung normaler Pulverladungen (0,9 kg) durchschnittlich 400 m pro Secunde erreicht und die Bestrebungen der Artilleristen dahin gehen, die Anfangsgeschwindigkeit noch zu erhöhen.

Durch Veränderung der Quantität der Ladung, also z. B. durch Verbindung des Geschützrohres mit einem Kessel, welcher eine grosse Menge Wasser enthält, wird das Resultat der Rechnung nicht sehr erheblich verändert, ebenso wenig, wenn von Anfang an ausser dem Wasser auch bereits fertig gebildeter Dampf vorhanden gewesen wäre.

Wollte man bei sonst unveränderten Dimensionen des Geschützes und den nämlichen Gewichten des verwendeten Wassers und Geschosses die Geschwindigkeit $u = 400$ m erreichen, welche man durchschnittlich für ein Geschoss beansprucht, so müsste man die Anfangstemperatur T_1 ausserordentlich viel höher, nämlich ungefähr $T_1 = 900^0$, $t_1 = 626^0$ wählen; dann aber betrüge der Druck, dem das Reservoir, welches das Wasser enthielte, ausgesetzt wäre, beinahe 1200 Atmosphären.

Für ein Gefäss, welches von aussen erhitzt werden muss, dürfte sich aber kein Material finden, welches bei mindestens 620° C. einem derartigen Drucke noch ausreichenden Widerstand leistete.

Vergrösserte man die Länge des Geschützrohres (1,438 m) bei ungeändertem Querschnitte auf das Tausendfache (1438 m), so erhielte man, sofern man von der Reibung absehen darf, die gewünschte Anfangsgeschwindigkeit von ungefähr 400 m bei Anwendung von Wasser, welches eine absolute Temperatur von 590°, also eine Wärme von 316° C., besitzt; aber auch dann würde der Druck des Dampfes noch immer nahezu 100 Atmosphären betragen.

Berücksichtigt man ausserdem, dass bei Ableitung obiger Formeln und Zahlwerthe insofern wesentlich zu günstig gerechnet worden ist, als man von der Mittheilung von Wärme an das Geschützrohr und von der

Consumtion von Energie durch Reibung abgesehen hat, so erklären die im Vorstehenden mitgetheilten Beispiele unmittelbar, warum sich Dampf so wenig zum Fortschleudern von Geschossen eignet, und weshalb die Dampfgeschütze, von welchen seiner Zeit so viel die Rede war, sich nicht einmal für ganz besondere Zwecke einen dauernden Platz in der Militärtechnik erwerben konnten.

III.

ANWENDUNGEN DER MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE AUF DIE ELECTRISCHEN ERSCHEINUNGEN.

A. Einleitung.

1. Allgemeines und Historisches.

Bei electrischen Vorgängen treten jederzeit Wärmeerscheinungen auf, und umgekehrt sind, wie das Gebiet der Thermoelectricität zeigt, vielfach Wärmeprocesse mit Veränderungen des electrischen Zustandes verknüpft. Da ausserdem die electrischen Wirkungen leicht nach Arbeitsmaass gemessen werden können, ebenso, wie dies mit Wärmemengen der Fall ist, so lag der Gedanke nahe, die eigenartigen Betrachtungsweisen, durch welche die mechanische Wärmetheorie charakterisirt wird, auch in der Electricitätslehre anzuwenden.

Diese Art der Untersuchung hat nicht bloss die eigentlichen Wärmeerscheinungen, welche bei electrischen Vorgängen sich zeigen, in wesentlich helleres Licht gestellt, sondern auch für die Betrachtung der electrischen Erscheinungen selbst wesentlich neue Gesichtspunkte eröffnet.

Zum ersten Male hat diesen Weg Helmholtz in denjenigen Abschnitten seiner Abhandlung: „Die Erhaltung der Kraft“ [1]) betreten, welche sich mit den electrischen Erscheinungen und den damit zusammenhängenden Wärmevorgängen beschäftigen.

Der Nächste, welcher hierauf diese Probleme in Angriff nahm, war W. Thomson, dessen Abhandlungen: „Mechanical theory of electrolysis“ [2]), und „On a mechanical theory of thermo-electric-currents“ [3]) auszugsweise im Jahre 1848, 1851, vollständig erst in den Jahren 1855 [4])

---

1) Berlin, Reimer, 1847.

2) Trans. of British Assoc. 1848, Philos. Mag. (December 1851), 4. Serie, Bd. 2, S. 429 u. 551, Bd. 3, S. 529, und Rep. of Brit. Assoc. (1852), Bd. 2, S. 16.

3) Philos. Mag. 4. Serie. Bd. 3, S. 529 (1852).

4) On the thermo-elastic and thermo-magnetic properties of matter. Quaterly journal of math. Bd. 1, S. 57.

und 1856 [1]) veröffentlicht wurden und erst im Jahre 1875 einen endgiltigen Abschluss gewannen.

Vom Jahre 1852 an hat sich alsdann besonders Clausius um diesen Theil der mechanischen Wärmetheorie hervorragend verdient gemacht und in seinen Abhandlungen: „Ueber das mechanische Aequivalent einer electrischen Entladung und die dabei stattfindende Erwärmung des Leitungsdrahtes“ und: „Ueber die bei einem stationären electrischen Strome in dem Leiter gethane Arbeit und erzeugte Wärme“, die wichtigsten damals bekannten Wärmeprocesse bei Anwendung statischer und galvanischer Electricität eingehend behandelt, und zwar sofort in einer Form, welche in allen wesentlichen Theilen noch heute mustergültig ist. Im nächsten Jahre 1853 veröffentlichte Clausius seine Abhandlung: „Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die thermoelectrischen Erscheinungen“, in welcher er eine vollständige mechanische Theorie der Electricitätserregung an der Trennungsfläche zweier Metalle durch Temperaturdifferenzen gab. Diesen Arbeiten folgte im Jahre 1857 eine kurze Behandlung der electrolytischen Vorgänge unter dem Titel: „Ueber die Electricitätsleitung in Electrolyten“. Im Jahre 1866 endlich liess Clausius einen Zusatz zu seiner zuerst genannten Abhandlung folgen, welcher sich eingehend mit dem Verhalten der isolirenden Zwischenschicht beschäftigt.

Alle diese Arbeiten hat Clausius gesammelt im zweiten Bande seiner: „Abhandlungen über Mechanische Wärmetheorie“ (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1868). In wesentlich umgearbeiteter und erweiterter Form sind dieselben neu erschienen in dem trefflichen Werke: Clausius, Mechanische Theorie der Electricität (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1879).

Unter Anwendung der Methoden, welche der mechanischen Wärmetheorie eigenthümlich sind, hat ferner schon im Jahre 1865 Maxwell [2]) auf Grund der Annahme, dass die Electricität ein überall verbreitetes incompressibles Fluidum sei, die electrischen Vorgänge behandelt, welche sich in der Nähe von mit freier Electricität belegten Leitern vollziehen; vollständig entwickelte er jedoch seine Theorie erst im Jahre 1873 in einem besonderen Werke: „A treatise of electricity and magnetism“.

Die neueren überaus bedeutungsvollen Arbeiten von Helmholtz und Clausius, in welchen diese hervorragenden Forscher ihre von dem Weber'schen electrischen Grundgesetze abweichenden Grundgesetze aufgestellt und auf eine Anzahl electrischer Vorgänge angewendet haben, gehören wesentlich mehr der mathematischen Electricitätslehre, als der Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Behandlung der electrischen Vorgänge an, müssen daher in diesem Buche unberücksichtigt bleiben.

---

[1]) On the electrodynamic properties of metals. Bakerian Lecture Phil. Trans. 1855.

[2]) Maxwell, Dynamical theory of the electromagnetic field. Phil. Trans. 1865, p. 459.

2. Die Potentialfunction.

Eine electrische Masse m wirke auf eine andere electrische Masse μ. Letztere mag gleich der Einheit sein. Wir bezeichnen mit a, b, c die Coordinaten der Masse m, mit x, y, z die Coordinaten der Masse μ, mit r den Abstand beider Massen. Nach dem Coulomb'schen [1]) Gesetze fällt die gegenseitige Wirkung, welche beide Massen auf einander ausüben, in die Verbindungslinie der beiden Theilchen und besitzt die Grösse:

$$-\frac{m}{r^2},$$

sofern es sich um eine gegenseitige Anziehung der beiden electrischen Massen, also um das Streben nach Verkleinerung des Abstandes derselben handelt.

Unter der Einheit der electrischen Masse versteht man hierbei diejenige electrische Masse, welche auf eine gleich grosse von entgegengesetztem Vorzeichen in der Einheit der Entfernung eine Anziehung gleich eins ausübt.

Die Componenten dieser Anziehungskraft der beiden Massen m und $\mu = 1$ nach den drei Coordinatenaxen der x, y und z sind alsdann der Reihe nach:

$$-m\cdot\frac{x-a}{r^3},\quad -m\cdot\frac{y-b}{r^3},\quad -m\cdot\frac{y-c}{r^3}.$$

Wirkt nicht nur eine Masse m auf das Theilchen μ, sondern sind deren eine Anzahl vorhanden, so besitzen die drei Projectionen der Resultante der einzelnen Anziehungen und Abstossungen, welche zwischen μ und diesen Massen bestehen, die Grössen:

$$X=\Sigma\left[\mp\frac{m.(x-a)}{r^3}\right],\; Y=\Sigma\left[\mp\frac{m.(y-b)}{r^3}\right],\; Z=\Sigma\left[\mp\frac{m.(z-c)}{r^3}\right] \quad ..1)$$

Hierbei bezieht sich das obere Vorzeichen auf die anziehenden, das untere auf die abstossenden Wirkungen, welche stattfinden. Diese drei Grössen sind jedoch von einer einzigen abhängig. Da bekanntlich:

$$r^2 = (x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2$$

ist, erhält man z. B. durch beiderseitige partielle Differentiation nach x:

$$r\cdot\frac{\partial r}{\partial x} = x - a.$$

Da nun ferner:

$$\frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x} = -\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial r}{\partial x} = -\frac{x-a}{r^3}$$

---

1) Coulomb, Mémoires de l'Acad. Paris, 1785.

ist, so kann man den Ausdruck für die Componente X auch in der Form schreiben:

$$X = \Sigma \left[\pm m \cdot \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \right],$$

und analog:

$$Y = \Sigma \left[\pm m \cdot \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} \right],$$

$$Z = \Sigma \left[\pm m \cdot \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right].$$

Die drei Componenten lassen sich somit als partielle Differentialquotienten ein und derselben Grösse V darstellen, wenn man:

$$V = \Sigma \left(\pm \frac{m}{r} \right) \quad \text{. . . . . 2)}$$

setzt, wobei sich das Summationszeichen Σ auf alle wirkenden electrischen Massen erstreckt.

Alsdann ist:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \Sigma \left(\pm m \cdot \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \right)$$

oder:

$$X = \frac{\partial V}{\partial x}$$

und analog:

$$\left.\begin{array}{l} Y = \frac{\partial V}{\partial y} \\ Z = \frac{\partial V}{\partial z} \end{array}\right\} \quad \text{. . . . . 3)}$$

Kennt man die Function V bis auf eine Constante genau, so können sofort die drei Componenten X, Y, Z bestimmt werden. Den Werth der Constanten ermittelt man, wenn derselbe gebraucht wird, aus dem bekannten Werth, z. B. dem Werth Null, welchen die Function für irgend einen bestimmten Punkt besitzt. — Green gab dieser Function den Namen Potentialfunction. Dem Vorgange vieler Autoren, zumal auch dem von Clausius folgend, schliesse ich mich dieser Benennung an. Gauss bediente sich bei seinen Untersuchungen über die Kräfte, welche umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung wirken, dieser Function V unter dem Namen Potential; wir reserviren jedoch, im Anschluss an Clausius, diese Bezeichnung für eine andere verwandte Function.

3. Das Potential.

Nunmehr betrachten wir zwei electrische Quantitäten m und m_1, welche fähig sind, ihren Ort zu ändern, und ermitteln die elementare Gesammtarbeit, welche einer unendlich kleinen Verschiebung beider electrischer Massen entspricht. Es mögen x, y, z und x_1, y_1, z_1 die Coordinaten von m und m_1 sein. Besitzen beide Electricitätsmengen entgegengesetztes Vorzeichen, so hat die Wirkung, welche m auf m_1 ausübt, die drei Componenten:

$$-\frac{m \,.\, m_1 \,.\, (x_1 - x)}{r^3}, \quad -\frac{m \,.\, m_1 \,.\, (y_1 - y)}{r^3}, \quad -\frac{m \,.\, m_1 \,.\, (z_1 - z)}{r^3}.$$

Die Wirkung, welche m_1 auf m ausübt, ist gleich gross, jedoch entgegengesetzt gerichtet.

Erleiden die beiden Punkte m und m_1 elementare Verschiebungen um die unendlich kleinen Strecken dx, dy, dz respective dx_1, dy_1, dz_1, so besitzt die im ganzen Systeme geleistete Arbeit die Grösse:

$$\frac{-m \,.\, m_1}{r^3} \,.\, \begin{bmatrix} -(x_1 - x) \,.\, dx_1 - (y_1 - y) \,.\, dy_1 - (z_1 - z) \,.\, dz_1 \\ +(x_1 - x) \,.\, dx + (y_1 - y) \,.\, dy + (z_1 - z) \,.\, dz \end{bmatrix} = d\left[\frac{-m \,.\, m_1}{r}\right],$$

wobei das Zeichen d, wie gewöhnlich, eine totale Differentiation andeutet. Betrachtet man nicht bloss zwei electrische Massen, sondern eine beliebige Anzahl derselben, so findet man, dass die Gesammtarbeit, welche durch elementare Verschiebung der einzelnen electrischen Massen hervorgebracht wird, gleich dem totalen Differentiale einer Function:

$$W = \Sigma\left(\mp \frac{m \,.\, m_1}{r}\right) \quad \ldots \ldots \quad 4)$$

ist.

Das Minuszeichen entspricht auch hier den anziehend, das Pluszeichen den abstossend wirkenden Kräften.

Die unendlich kleinen Variationen dieser Function W stellen die elementaren Arbeiten der Kräfte dar; dieselbe kann demnach dazu dienen, die bei einer Aenderung des electrischen Zustandes geleistete Arbeit bis auf eine Constante genau zu ermitteln, und die Grösse dieser Constanten kann gewöhnlich durch Betrachtung eines speciellen Falles gefunden werden. Diese Function W nennen wir, wie bereits erwähnt, dem Vorgange von Clausius folgend, das Potential.

4. Sätze über die Potentialfunction und das Potential.

Poisson hat folgenden Satz aufgestellt[1]): „Damit ein System von Körpern, welche als vollkommene Electricitätsleiter angesehen werden können, seinen electrischen Zustand unverändert beibehalte, ist es nöthig und ausreichend, dass die Resultante der Wirkungen der electrischen Massen, welche die Oberflächen bedecken, für einen beliebigen im Innern eines Körpers gelegenen Punkt Null ist."

Die Richtigkeit dieses Satzes ist leicht einzusehen. Besässe in irgend einem im Innern befindlichen Punkte M die Resultante eine angebbare Grösse, so würde die hier vorhandene positive Electricität in dem einen, die negative im entgegengesetzten Sinne in der Richtung der Resultante verschoben und hierdurch der electrische Gleichgewichtszustand geändert werden. Dies aber widerspricht der Voraussetzung. — Wenn aber die Resultante Null sein soll, muss es auch jede der drei Componenten sein, und demnach müssen folgende drei Gleichungen bestehen:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial z} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

V ist aber eine bestimmte, stetige Function der Coordinaten x, y, z des Punktes M, der sich im Innern des betrachteten Körpers befindet. Die obigen Gleichungen zeigen sofort, dass die ausreichende und nothwendige Bedingung des Gleichgewichtes:

$$V = const. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

ist.

Damit ist bewiesen, dass die Potentialfunction V im Innern eines jeden der Leiter, auf welchen die Electricität sich im Gleichgewicht befindet, constant ist; jedoch wird im Allgemeinen der Werth dieser Constanten von Körper zu Körper eine verschiedene Grösse haben.

Ist ϱ die Dichte des wirksamen Agens in dem Punkte M, in Bezug auf welchen die Potentialfunction V genommen ist, so gilt allgemein die Beziehung, dass:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -4\pi\varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7)$$

ist.

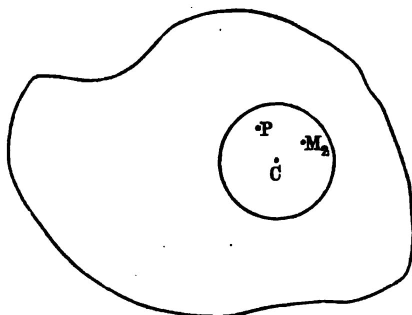
Behufs Nachweis dieses Satzes ziehen wir eine unendlich kleine Kugelfläche mit dem Radius R (man sehe Fig. 36), welche den Punkt P in sich begreift. Alsdann setzt sich die Potentialfunction V aus zwei

---

[1]) Mémoires de l'Académie des sciences (1811), Vol.. 12, p. 7.

Theilen zusammen, aus der Potentialfunction V_1 derjenigen Menge Electricität, die sich ausserhalb der Kugelfläche befindet, und aus der Poten-

Fig. 36.



tialfunction V_2 der innerhalb der Kugel befindlichen Electricitätsmenge. Man erkennt nun leicht, dass, wenn:

$$V = V_1 + V_2$$

ist, auch:

$$\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2$$

sein muss, wenn man abkürzungsweise:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \Delta V \quad \ldots \ldots \quad 7)$$

schreibt.

Es ist nun ΔV_1 gleich Null. Bezeichnen x, y, z die Coordinaten des Punktes M und x_1, y_1, z_1 die eines ausserhalb der Kugelfläche gelegenen Punktes M_1, so ist:

$$V_1 = \int \frac{dq}{r}$$

demnach:

$$\frac{\partial V_1}{\partial x} = \int \frac{x_1 - x}{r^3} \cdot dq,$$

und endlich:

$$\frac{\partial^2 V_1}{\partial x^2} = \int \left[-\frac{1}{r^3} + 3\,\frac{(x_1 - x)^2}{r^5} \right] \cdot dq,$$

wenn dq die Ladung des im Punkte M befindlichen Raumelementes bezeichnet.

Bildet man die analogen Ausdrücke für die Y- und die Z-Axe und addirt dieselben, so ergiebt sich:

$$\frac{\partial^2 V_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V_1}{\partial z^2} = \int \left[-\frac{1}{r^3} + 3 \cdot \frac{(x_1 - x)^2}{r^5} \right] . dq$$
$$+ \int \left[-\frac{1}{r} + 3 \cdot \frac{(y_1 - y)^2}{r^5} \right] . dq + \int \left[-\frac{1}{r^3} + 3 \cdot \frac{(z_1 - z)^2}{r^5} \right] . dq$$

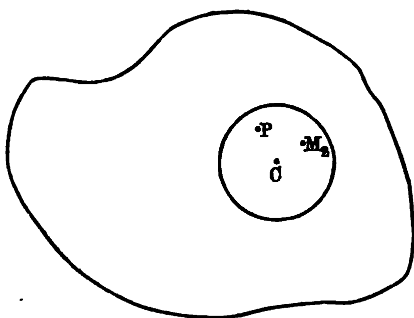
oder einfacher:

$$\Delta V_1 = \int \left[-\frac{3}{r^3} + 3 \cdot \frac{r^2}{r^5} \right] \cdot dq,$$

und dieser Ausdruck ist sichtlich gleich Null. ΔV reducirt sich somit auf ΔV_2.

Diese Grösse ΔV_2 kann auf folgende Weise berechnet werden:

Fig. 37.



Das Centrum der vorhin gezogenen Kugelfläche sei C und ξ, η, ζ seien die Coordinaten dieses Punktes, a ferner der Abstand dieses Mittelpunktes und des Punktes P, den die Kugelfläche einschliesst. Alsdann kann die Lage eines beliebigen im Innern der Kugelfläche befindlichen Punktes M_2 durch folgende Coordinaten definirt werden: 1) durch seinen Abstand r_2 vom Mittelpunkt C, 2) durch den Winkel ψ, welchen CM_2 mit CP macht, und 3) durch den Winkel φ, welchen die Ebene $M_2 CP$ mit einer festen Ebene einschliesst. Alsdann ist:

$$r = PM_2 = \sqrt{r_2^2 - 2a \cdot r_2 \cdot \cos\psi + a^2}$$

und die in dem in M_2 befindlichen Volumenelemente enthaltene Quantität Electricität dq ist:

$$dq = \varrho \cdot r_2^2 \cdot \sin\psi \cdot d\varphi \cdot d\psi \cdot dr_2;$$

ϱ bezeichnet alsdann die Dichte im Punkte M_2, und diese kann nur verschwindend wenig von der Dichte im Punkte P verschieden sein.

Man erhält nunmehr für:

$$V_2 = \int \frac{dq}{r}$$

nach Einführung der Werthe für dq und r den Ausdruck:

$$V_2 = \varrho \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{R} \frac{r_2^2 \cdot \sin\psi \cdot d\varphi \cdot d\psi \cdot dr_2}{\sqrt{r_2^2 - 2a \cdot r_2 \cdot \cos\psi + a^2}}.$$

Die ersten beiden der angedeuteten Integrationen können leicht ausgeführt werden, und man erhält:

$$V_2 = \frac{2\pi\varrho}{a} \int_0^{R} \left[(r_2 + a) - \sqrt{[\pm (r_2 - a)]^2} \right] \cdot r_2 \cdot dr_2.$$

Das untere Vorzeichen im Radicanden muss benutzt werden, so lange als $r_2 < a$, und das obere, wenn $r_2 > a$ ist. Wir theilen deshalb die Integration in eine solche von 0 bis a und eine andere von a bis R, so dass V_2 die folgende Form annimmt:

$$V_2 = \frac{2\pi.\varrho}{a}\int_0^a 2\, r_2^2 \,.\, dr_2 + 2\,\pi\,.\,\varrho\int_a^R 2\, r_2 \,.\, dr_2.$$

Nach Ausführung der Integration ergiebt sich:

$$V_2 = 2\,\pi\varrho\,.\left(\frac{2\,a^2}{3} + R^2 - a^2\right)$$

oder:

$$V_2 = 2\,\pi\varrho\,.\left(R^2 - \frac{a^2}{3}\right)$$

Da nun:

$$a^2 = (x - \xi)^2 + (z - \eta)^2 + (z - \zeta)^2$$

ist, so findet man weiterhin:

$$\frac{\partial V_2}{\partial x} = -\frac{4}{3}\,\pi\,.\,\varrho\,.\,(x - \zeta)$$

und analoge Formeln durch Differentiation nach y zu z und schliesslich hieraus:

$$\frac{\partial^2 V_2}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V_2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 V_2}{\partial z^2} = -\frac{4}{3}\cdot\pi\cdot\varrho\cdot$$

Und wenn man:

$$\varDelta V_2 = \frac{\partial^2 V_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V_2}{\partial z^2},$$

bildet, so ergiebt sich:

$$\varDelta V_2 = -4\,\pi\,\varrho$$

und demnach $\varDelta V$ selbst:

$$\varDelta V = -4\,\pi\,\varrho \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 8)$$

Wir gelangen hiermit zu folgendem wichtigen Satze für die Grösse $\varDelta V$, welche man gewöhnlich den zweiten Differentialparameter der Potentialfunction nennt. Der zweite Differentialparameter der Potentialfunction ist für einen gegebenen Punkt gleich der mit -4π multiplicirten Dichte des wirksamen Agens an dem betreffenden Punkte[1]).

Wir hatten im Vorhergehenden gefunden, dass im Innern sämmtlicher mit freier Electricität geladener vollkommener Leiter $\varDelta^2 V = 0$ war, so lange Gleichgewicht besteht, und schliessen nunmehr hieraus:

---

[1]) Für nicht homogene Körper hat Clausius die Richtigkeit dieses Satzes ebenfalls bewiesen. Man sehe: Clausius, Die Potentialfunction und das Potential (Leipzig, Barth, 3. Aufl. 1877), S. 53. Auch sehe man: Delsaulx, Ann d. l. soc. d. Bruxelles 1877.

Im Innern vollkommener Leiter, auf welchen sich die Electricität in einem stationären Zustande befindet, kann freie Electricität nicht vorhanden sein. Die gesammte in vollkommen leitenden Körpern enthaltene freie Electricität bildet nur eine unendlich dünne Schicht an der Oberfläche derselben.

5. Die Summe der Wirkungen, welche eine Aenderung des electrischen Zustandes herbeiführt, ist gleich der Aenderung des Potentiales der Electricität in Bezug auf sich selbst.

In den weitaus meisten Fällen wird die Aenderung des electrischen Zustandes nicht nur in den gegenseitigen Arbeiten bestehen, zu welchen die electrischen Theilchen selbst veranlasst werden, sondern es werden auch Arbeiten äusserer Kräfte mit in Betracht zu ziehen sein. Erstreckt sich die Aenderung des electrischen Zustandes auf Leiter, welche durch Nichtleiter getrennt sind, so werden Funken entstehen, wenn der Widerstand der nicht leitenden Schichten von der Elektricität überwunden wird. Geht die Entladung durch eine Flüssigkeit, so wird in den meisten Fällen ein Theil derselben zersetzt werden. Vollzieht sich die Entladung in der Nachbarschaft eines Kreises von Leitern oder eines magnetischen Körpers, so entwickelt sich daselbst im ersten Falle eine inducirte Entladung, im anderen Falle eine Magnetisirung, welche ihrerseits auf die ursprüngliche Entladung zurückwirkt u. s. f.

Die Arbeit aller dieser unter verschiedenen Umständen in Thätigkeit gesetzten Kräfte ist negativ, denn alle diese Kräfte wirken dem Eintreten und Verlaufe der Entladung entgegen. Nennen wir diese Arbeit T, so schreibt sich die bekannte allgemeine Gleichung der kinetischen Energie:

$$\frac{1}{2} \Sigma m \,.\, v^2 - \frac{1}{2} \Sigma m \,.\, v_0{}^2 = \Sigma \int_{t_0}^{t} (X \,.\, dx + Y \,.\, dy + Z \,.\, dz)$$

in ihrer Anwendung auf elektrische Kräfte wie folgt:

$$\frac{1}{2} \Sigma m \,.\, v^2 - \frac{1}{2} \Sigma m \,.\, v_0{}^2 = W - W_0 + T - T_0 \quad . \; . \; 9)$$

Die linke Seite dieser Gleichung repräsentirt den Zuwachs an lebendiger Kraft etwa in Bewegung gesetzter Körper und die durch die electrischen Entladungen herbeigeführten Aenderungen der calorischen Energie im Systeme. Bringt man $T - T_0$, die Summe der negativen Arbeiten, auf die linke Seite der Gleichung, so tritt daselbst demnach ein positives Glied hinzu, welches als Maass aller durch die Aenderung des electrischen

Zustandes herbeigeführten Wirkungen angesehen werden kann, abgesehen von den Wärmewirkungen und abgesehen, sofern diese in Betracht kommen, von den Bewegungen äusserer Körper.

Die rechte Seite der Gleichung reducirt sich alsdann auf die Arbeit der gegenseitigen Einwirkung der Electricität, und diese bezeichneten wir im Vorstehenden (Capitel 3, S. 559) mit dem Namen: Potential der Electricität auf sich selbst. In dieser Gestalt repräsentirt alsdann die Gleichung 9) den wichtigen Satz:

Die Summe der durch eine electrische Entladung hervorgebrachten Wirkungen, sämmtlich auf mechanisches Maass bezogen, ist gleich der Aenderung des Potentiales der Electricität auf sich selbst.

6. Die Potentialfunction ist proportional der electrischen Ladung.

Nachdem wir im Vorhergehenden gesehen haben, dass im Zustande des electrischen Gleichgewichtes die auf einem Leiter vorhandene Electricitätsmenge nur eine sehr dünne Schicht auf dessen Oberfläche bildet, ist es erklärlich, dass das Gleichgewicht ungeändert bestehen bleibt, wenn man die in jedem Elemente der Oberfläche vorhandene Electricitätsmenge verdoppelt, verdreifacht, ver*n*facht. — Die Potentialfunction hat im Innern des Leiters allerorts die Form:

$$V = \int \left(\pm \frac{dq}{r} \right),$$

wobei dq die Ladung eines Flächenelementes bezeichnet. Es wächst sichtlich demnach V genau in demselben constanten Verhältnisse, in welchem die Ladung jedes Elementes zunimmt. Man kann demnach:

$$V = A \,.\, Q \quad \ldots\ldots\ldots \quad 10)$$

setzen, wobei Q die gesammte Ladung und A eine Constante bedeutet. Letztere ist gleich der Potentialfunction, die durch eine Ladung von der Grösse 1 hervorgebracht wird.

Für den Gleichgewichtszustand besteht eine sehr einfache Beziehung zwischen der Potentialfunction und dem Potential. — Um das Potential W für ein System von leitenden Körpern:

$$W = -\iint \frac{dq' \,.\, dq''}{r} \quad \ldots\ldots \quad 11)$$

zu bilden, nimmt man zuerst ein dem ersten Körper des Systems angehöriges Element dq' und nimmt alle Elemente unter dem Integralzeichen zusammen, welche dq' als Factor enthalten; deren Summe ist:

$$- dq' \,.\int \frac{dq}{r}.$$

Für ein zweites Element $d_1 q'$ desselben Körpers nimmt man dieselbe Operation vor, und die Summe dieser zusammengehörigen Glieder des Integrales ist:

$$- d_1 q' \, . \int \frac{dq}{r}.$$

Da die beiden Elemente dq' und $d_1 q'$ demselben Körper angehören, hat in beiden Fällen das Integral $\int \frac{dq}{r}$ denselben Werth; es ist dies der constante Werth, den die Potentialfunction im Innern des ersten Körpers des Systemes besitzt, wir wollen denselben V_1 nennen. Setzt man dies Verfahren fort für alle Elemente des ersten Körpers, so erhält man die Summe:

$$- (dq' + d_1 q' + d_2 q' + \ldots) \, . \, V_1.$$

Der in der Klammer stehende Ausdruck repräsentirt sichtlich die gesammte Ladung des ersten Körpers, und man erhält daher für den Theil des Doppelintegrales W, welcher sich auf den ersten Körper des Leitersystemes bezieht, den Ausdruck:

$$- V_1 \, . \, Q_1.$$

Der zweite Körper des Systemes liefert in dem Integrale W ein ähnliches Glied:

$$- V_2 \, . \, Q_2.$$

Bildet man für alle Körper des Systemes diese Producte, so erhält man:

$$- (V_1 \, . \, Q_1 + V_2 \, . \, Q_2 + V_3 \, . \, Q_3 + \ldots .)$$

Diese Summe ist jedoch nicht W selbst, sondern das Doppelte von W; denn bei der Art zu verfahren, welche soeben beschrieben wurde, hat man jedes Glied zweimal verwendet.

Betrachtet man z. B. das Glied der Summirung, welches sich auf zwei bestimmte Elemente dq' und dq'' bezieht, so ist dieses Glied einmal verwendet, als man den Ausdruck $- dq' \, . \int \frac{dq}{r}$ bildete, denn das Integral $\int \frac{dq}{r}$ enthält auch das Glied $\frac{dq''}{r}$ mit; ein zweites Mal aber wurde das nämliche Glied auch in dem Producte $- dq'' \, . \int \frac{dq}{r}$ mitgerechnet, denn das Integral $\int \frac{dq}{r}$ enthält auch das Glied $\frac{dq'}{r}$. — Man erhält demnach für das Potential W der Electricität auf sich selbst den Ausdruck:

$$W = - \frac{1}{2} \sum V \, . \, Q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 12)$$

Diese Summe umfasst alle Producte, welche man erhält, wenn man für jeden Körper den Werth, welchen die Potentialfunction des ganzen Systemes in diesem Körper besitzt, mit der Ladung des betrachteten Körpers multiplicirt.

Aus diesem Satze ergeben sich unmittelbar einige wichtige Resultate.

Setzt man voraus, ein Körper des Systemes sei nicht geladen worden, sondern werde lediglich durch Influenzwirkungen electrisirt. Alsdann befindet sich zwar eine Electricitätsschicht auf der Oberfläche des Körpers, aber es ist für denselben $Q = 0$. Die potentielle Energie eines Körpers, welcher lediglich durch Influenz electrisirt wird, ist demnach gleich Null. Das Vorhandensein eines derartigen Körpers vermehrt die Arbeit nicht, welche dazu nöthig ist, die übrigen Körper des Systemes zu laden, und bei der Entladung leisten solche Körper keine Arbeit.

Wenn andererseits ein Körper des Systemes mit dem Erdboden in leitende Verbindung gesetzt wird, so ist zwar Q von Null verschieden, hingegen ist in diesem Falle $V = 0$. Die Potentialfunction hat nämlich alsdann für diesen Körper denselben Werth, den sie in allen Punkten der Erde hat, d. h. den Werth Null. Das auf diesen Körper bezügliche Product $V.Q$ wird demnach Null, und es gelten daher für einen solchen Körper dieselben Schlussfolgerungen, welche wir soeben für einen ungeladenen, nur durch Influenz electrisirten Körper erhalten haben.

B. Bestätigungen im Gebiete der Reibungs-electricität.

1. Anwendungen auf die Leidener Flasche.

Bei einer Leidener Flasche oder einer Franklin'schen Tafel repräsentiren die beiden Belegungen das System leitender Körper, sofern man von dem electrischen Einflusse des durch eine Ladung in seinem Zustande geänderten Dielectricums, der isolirenden Zwischenschicht, vorläufig absieht. — Wir nehmen an, das äussere Beleg des Ansammlers sei mit dem Erdboden in leitender Verbindung, und das innere Beleg sei geladen. Alsdann ist die Potentialfunction auf dem äusseren Belege Null, da dasselbe mit dem Erdboden in leitender Verbindung steht. Auf dem inneren Beleg mag die Potentialfunction einen Werth V besitzen; ist q die Ladung, welche diesem Belege mitgetheilt worden ist, so hat man:

$$W = -\frac{V.q}{2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

Die Potentialfunction aber ändert sich proportional der electrischen Ladung des ganzen Systemes und demnach im vorliegenden Falle proportional der Ladung des inneren Beleges. Man kann demnach:

$$V = A \cdot q \quad \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

setzen, wobei A eine Constante ist, welche von den Dimensionen und der Gestalt des electrischen Ansammlungsapparates abhängt, welche jedoch für durchaus gleich beschaffene Flaschen genau denselben Werth haben wird. Führt man dies in den Ausdruck für das Potential W ein, so erhält man:

$$W = -\frac{A \cdot q^2}{2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

Diese Formel enthält den wichtigen Satz: Das Potential eines Verstärkungsapparates (Leidener Flasche) ist dem Quadrate seiner Ladung proportional.

Vermindert eine unvollkommene Entladung die Ladung auf q', so geht die Potentialfunction im inneren Belege auf den Werth V' zurück, und das Potential des Ansammlungsapparates auf sich selbst ist nur noch W'

$$W' = -\frac{V' \cdot q'}{2} = -\frac{A \cdot q'^2}{2}.$$

Die Zunahme des Potentiales beträgt:

$$W' - W = A \cdot \frac{q^2 - q'^2}{2} \quad \ldots \ldots \quad 4)$$

und durch diese wird bekanntlich die geleistete äussere Arbeit gemessen. Ist die Entladung eine vollständige, so ist $W' = 0$, und die Zunahme des Potentiales ist gleich seinem ursprünglichen Werthe, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen, d. h. die Zunahme ist gleich:

$$-\frac{A \cdot q^2}{2}.$$

Der Betrag der mechanischen Wirkungen, welche von einer Leidener Flasche hervorgebracht werden können, hängt demnach vom Quadrate der Electricitätsmenge ab, welche der Flasche mitgetheilt worden ist.

Vereinigt man n gleichbeschaffene und mit gleichen Ladungen versehene Leidener Flaschen oder Franklin'sche Tafeln, so dass dieselben eine Batterie bilden, so kann man für eine rohe Annäherung den Einfluss vernachlässigen, welchen die einzelnen Ansammlungsapparate auf einander ausüben und ebenso den Einfluss der freien Electricität, welche auf den Verbindungsdrähten vertheilt ist. Daraus folgt, dass die Potentialfunction V dieselbe bleibt, das Potential hingegen den $n$fachen Werth annimmt. Bezeichnet man demnach die gesammte auf dem inneren Belege angehäufte Electricitätsmenge mit Q, so ist:

$$W = -\frac{1}{2} \cdot V \cdot Q$$

$$V = A \cdot \frac{Q}{n}$$

$$W = -A \cdot \frac{Q^2}{2n} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

Um diese Sätze im Besonderen auf die Wärmeerscheinungen anwenden zu können, betrachten wir den Fall, in welchem alle Versuchsanordnungen derart getroffen sind, dass die Entladungen weder magnetische, noch Inductionswirkungen, noch chemische Wirkungen hervorbringen können. Die Entladung erzeugt alsdann nur Wärme und diejenige Arbeit, welche das Hervorbringen der Funken erfordert, die an den Stellen entstehen, an welchen der Leiterkreis unterbrochen ist. Die Summe dieser beiden Wirkungen muss in diesem Falle der Zunahme des Potentiales gleich sein. Ist die Entladung vollkommen, so ist schliesslich das Potential Null; seine Zunahme ist demnach:

$$-\frac{A \cdot Q^2}{2n}.$$

Daraus ergiebt sich der nur für die mitgetheilten Voraussetzungen gültige und daher nie streng anwendbare Satz: Für ein und dieselbe Batterie und gleich grosse Ladungen derselben muss die Summe der Wärmewirkungen und der auf die Funkenbildung verwendeten Arbeit constant bleiben, wie auch der von der Entladung durchlaufene Leiter beschaffen sein mag.

2. Die Potentialfunction und das Potential kugelförmig gestalteter Leidener Flaschen.

Die Bestimmung des Coefficienten A und die Aufstellung einer vollkommenen Theorie der Leidener Flaschen überhaupt bietet erhebliche Schwierigkeiten dar[1]). Man hat es jedoch mit einem sehr einfachen Specialfalle zu thun, wenn man annimmt, dass beide Belege und die isolirende Zwischenschicht von vollständigen concentrischen Kugeloberflächen begrenzt werden. Allerdings kann dieser Forderung in Wirklichkeit nur näherungsweise genügt werden; jedoch kann man, wenn man thermometerkugelartig construirte Flaschen wählt, die innen mit Quecksilber gefüllt und aussen belegt sind, den theoretischen Voraussetzungen sehr nahe Genüge leisten.

[1]) Ausführliche theoretische Untersuchungen über diese Apparate findet man in: Clausius, Die mechanische Behandlung der Electricität (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1879), S. 39 bis 97, und: Kirchhoff, Zur Theorie des Condensators, Monatsberichte der Berliner Akademie. 1877, S. 144 bis 162.

Bezeichnet R den Radius einer aus einem vollkommenen Leiter hergestellten isolirten Kugelfläche, und theilt man dieser Kugelfläche die Electricitätsmenge Q mit, so ist nach dem früher (auf S. 560 Gl. 6) mitgetheilten Satze die Potentialfunction dieser Electricitätsmenge im ganzen inneren Raume der Kugelfläche constant. Dieser Werth der Potentialfunction kann leicht für das Centrum der Kugelfläche und dadurch somit für jeden beliebigen anderen Punkt des inneren Hohlraumes der Kugel bestimmt werden. Für das Centrum der Kugel ist der Werth der Potentialfunction:

$$V = \frac{Q}{R}.$$

Für einen ausserhalb der Kugel gelegenen Punkt, welcher sich in einem Abstande $R + a$ vom Kugelcentrum befindet, ist der Werth der Potentialfunction:

$$V = \frac{Q}{R + a}.$$

Die Richtigkeit dieser Behauptung ist leicht zu erweisen, denn die Anziehung, welche die electrische Ladung der Kugel auf ein in dem betreffenden Punkte gelegenes entgegengesetzt electrisches Theilchen von der Grösse 1 ausübt, ist bekanntlich gerade so gross, als ob die gesammte anziehend wirkende Electricitätsmenge im Mittelpunkte der Kugel vereinigt wäre [1]). Die Anziehung beträgt demnach:

$$-\frac{Q}{(R + a)^2}.$$

Die anziehend wirkende Kraft dieser Electricitätsmenge ist aber bekanntlich das Differential der Potentialfunction nach $R + a$. Man erhält also:

$$\frac{\partial V}{\partial (R + a)} = -\frac{Q}{(R + a)^2}$$

und daraus folgt, mit Rücksicht darauf, dass für:

$$a = o, \ V = \frac{Q}{R}$$

ist, für den im Abstande $R + a$ ausserhalb gelegenen Punkt:

$$V = \frac{Q}{R + a}.$$

Wir wenden dies nun auf eine Leidener Flasche an, deren innere und äussere Belege Kugelflächen mit den Radien R und $R + e$ sind, nehmen also an, dass die Dicke der isolirenden Zwischenschicht e betrage. Setzt man nun ferner voraus, dass die Ladung des inneren Beleges Q,

[1]) Man sehe: Clausius, Die Potentialfunction und das Potential (Leipzig, J. A. Barth, 1877, 3. Auflage), S. 24.

die des äusseren Q' sei, so ist die Potentialfunction in Bezug auf einen Punkt, welcher sich auf der Oberfläche des inneren Beleges befindet:

$$V = \frac{Q}{R} + \frac{Q'}{R + e} \quad \ldots \ldots \quad 6)$$

In irgend einem zweiten Punkte jedoch, welcher auf dem äusseren Belege der kugelförmigen Leidener Flasche liegt, hat die Potentialfunction den Werth:

$$V' = \frac{Q}{R + e} + \frac{Q'}{R + e} \quad \ldots \ldots \quad 7)$$

Da jedoch das äussere Beleg einer Leidener Flasche für gewöhnlich mit der Erde in leitender Verbindung steht, ist:

$$V' = 0,$$

und daraus folgt sofort:

$$Q = - Q' \quad \ldots \ldots \quad 8)$$

In einer kugelförmigen Leidener Flasche besitzen demnach die auf dem inneren und äusseren Belege ausgebreiteten electrischen Ladungen entgegengesetzte Vorzeichen, sie sind jedoch ihrer Grösse nach einander gleich.

Setzt man nunmehr Gl. 8) in 6) ein, so ergiebt sich:

$$V = \frac{e}{R \, . \, (R + e)} \cdot Q = \frac{e}{R^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{e}{R}} \cdot Q.$$

Führt man hierin die Oberfläche S des inneren Beleges:

$$S = 4 \, . \, \pi \, . \, R^2$$

ein und vernachlässigt mit Rücksicht darauf, dass e, die Glasdicke, im Verhältniss zu R eine sehr kleine Grösse ist, den Quotienten $\frac{e}{R}$, so erhält man für die Potentialfunction V den Näherungswerth:

$$V = \frac{4 \pi e}{S} \cdot Q \quad \ldots \ldots \quad 9)$$

Der früher von uns eingeführte Coefficient A, von dem wir mittheilten, dass er von den Dimensionen und der Beschaffenheit der Leidener Flasche abhängig sei, besitzt demnach in dem speciellen Falle der kugelförmigen Leidener Flasche den Werth:

$$A = \frac{4 \pi e}{S} \quad \ldots \ldots \quad 10)$$

Das Potential W selbst ist allgemein nach den früher (III, A, 6, Gl. 12, S. 566) von uns festgestellten Sätzen:

$$W = - \frac{1}{2} (Q \cdot V + Q' \cdot V')$$

und in dem besonderen Falle, den wir hier behandeln, demnach:

$$W = -\frac{e}{2R.(R+e)} \cdot Q^2,$$

oder wenn wir wiederum die Oberfläche S einführen und die Glieder von der Form $\frac{e}{R}$ und deren höhere Potenzen gegen 1 vernachlässigen:

$$W = -\frac{2\pi.e}{S} \cdot Q^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 11)$$

Im vorliegenden Specialfalle ist demnach die Potentialfunction und das Potential umgekehrt proportional der Oberfläche der Flasche und direct proportional der Dicke der isolirenden Zwischenschicht. Hieraus folgt, dass wenn verschieden grosse und mit verschieden dicken isolirenden Zwischenschichten versehene kugelförmige Leidener Flaschen, welche mit gleichen Electricitätsmengen geladen sind, entladen werden, die in irgend einem Punkte des Leiters entwickelte Wärmemenge proportional der Dicke der isolirenden Zwischenschicht und umgekehrt proportional der Oberfläche der Flasche ist. Riess erkannte, dass auch bei Entladung von Batterien, welche aus nicht kugelförmigen Leidener Flaschen bestehen, die an einer Stelle des metallischen Leiters entwickelten Wärmemengen der Zahl der gleich beschaffenen Flaschen und somit der Oberfläche proportional waren (man sehe die Tabelle auf S. 579).

3. Anwendbarkeit der gefundenen Formeln auf gewöhnliche Leidener Flaschen.

Clausius hat nachgewiesen, dass angenähert die im Obigen für kugelförmige Leidener Flaschen gefundenen Sätze gültig bleiben, sofern die Flaschendicke verhältnissmässig klein ist, sowohl für beliebig geformte Leidener Flaschen, wenn keine plötzlichen Krümmungsänderungen bei denselben vorkommen, als im Besondern auch für Franklin'sche Tafeln mit kreisförmig gestalteten Belegen.

Clausius hat ferner gezeigt[1]), dass die Potentialniveaudifferenz, welche bei der Ladung einer Franklin'schen Tafel oder Leidener Flasche mit einer bestimmten Electricitätsmenge wirklich eintritt, im Verhältniss von $\frac{1}{1+4\pi E}$: 1 kleiner ist, als diejenige Potentialniveaudifferenz, welche bei Anwendung derselben Electricitätsmenge eintreten würde, wenn das Glas keinen polaren Zustand annähme, sondern als vollkomme-

1) Die mechanische Behandlung der Electricität (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1879), S. 88.

ner Isolator wirkte. Letzteres haben wir im Vorhergehenden stets angenommen. Der Werth von E ist verschieden gross, je nach der Natur des Dielectricums, aus welchem die trennende Zwischenschicht der beiden Belege des Condensators besteht. E ist 0 für solche Substanzen, welche durch und durch nichtleitend sind, und E ist gleich ∞, wenn die Zwischenschicht ein vollkommener Electricitätsleiter ist.

Für gut isolirende Zwischenschichten ist E jedenfalls eine kleine Grösse, und wir können daher annehmen, dass die für kugelförmige Leidener Flaschen mit vollkommen isolirender Zwischenschicht gefundenen Resultate wenigstens angenähert auch für solche beliebig gestaltete Verstärkungsapparate gültig sind, welche keine scharfen Kanten besitzen, deren Trennungsschicht dünn und aus sehr gut isolirender Substanz hergestellt ist.

Bei den messenden Versuchen, welche bisher über die Wirkungen electrischer Entladungen angestellt worden sind, handelt es sich jederzeit um Resultate, welche mit grossen unvermeidlichen Beobachtungsfehlern behaftet sind. Zur Bestimmung der einer Leidener Flasche oder einer Batterie solcher Flaschen zugeführten Electricitätsmenge bedient man sich fast ausschliesslich der Lane'schen Maassflasche. Da aber notorisch die zwischen den Kugeln einer solchen Maassflasche überspringenden Electricitätsmengen nicht immer absolut gleich sind, so ist schon die Bestimmung der einer Batterie mitgetheilten Electricitätsmenge ziemlich ungenau.

Die Wärmewirkungen, welche gemessen werden, seien dies nun Wärmemengen, welche in den Leitern hervorgebracht werden, oder seien dies Wärmewirkungen der Entladungsfunken, sind bisher meist mit dem Riess'schen electrischen Thermometer, oder mit Vorrichtungen bestimmt worden, welche dem Kinnersley'schen Funkenthermometer nachgebildet sind. Beide Vorrichtungen sind aber zur Bestimmung von Wärmemengen wenig geeignet, und ihre Angaben werden nothwendig durch wesentliche Fehlerquellen und Ungenauigkeiten beeinträchtigt. Für Vergleich der theoretischen Ergebnisse der mechanischen Wärmetheorie mit den Resultaten der Messungen über Wärmewirkung der Entladungen electrischer Batterien wird es daher ausreichend sein von der Polarität der isolirenden dielectrischen Zwischenschichten abzusehen, wie dies im Vorstehenden und Folgenden stets geschehen ist. Andererseits geht während der Dauer der Ladung jederzeit ein Theil derselben durch Zerstreuung verloren, und dieser ist verschieden gross, je nach der Dauer, welche die Ladung beansprucht, je nach der Beschaffenheit der Atmosphäre, und je nach der grösseren oder geringeren Menge von Staub etc., welche auf den Belegen und sonst auf den Flaschen befindlich ist. Ausserdem aber sind wir nie im Stande alle Wirkungen, welche die Electricität bei einer Entladung hervorbringt, zu berücksichtigen. Selbst die dicksten und vollkommensten Leiter, die Flaschen selbst erwärmen sich bei der Entladung und erleiden Volumen-

änderungen [1]), und die Funken sind selbst bei thunlichst gleicher Beschaffenheit der Entladungsvorrichtung nicht ganz genau einander gleich. Zumal der Theil der Electricität, welcher zur Loslösung kleiner Metalltheile der Kugeln und der Gasschichten von der Oberfläche der Kugeln dient, entzieht sich der Bestimmung durch Messung.

4. Bestätigung der Resultate durch die Riess'schen Versuche.

Riess hat auf experimentellem Wege zwei Sätze abgeleitet, welche als Bestätigungen der oben mitgetheilten Resultate der Potentialtheorie angesehen werden können.

Er fand, dass in einem Leiterkreise, welcher durch mehrere hinter einander eingeschaltete Drähte gebildet wird, die in jedem einzelnen Drahte bei einer Entladung entwickelte Wärme dem electrischen Widerstande des Drahtes proportional ist. Wenn man andererseits, ohne an den Bedingungen des Versuches etwas zu ändern, in den Schliessungsbogen einen neuen Draht einschaltete, dessen Widerstand l beträgt, so ändert sich die in irgend einem Drahte entwickelte Wärmemenge umgekehrt proportional dem Ausdrucke $1 + b \,.\, l$, wobei b eine durch Beobachtungen bestimmte Constante ist. — Es ist klar, dass dieser neu eingefügte Draht selbst der Sitz einer Wärmeentwickelung ist, welche nach den vorstehend mitgetheilten Gesetzen durch:

$$B \cdot \frac{l}{1 + b \,.\, l}$$

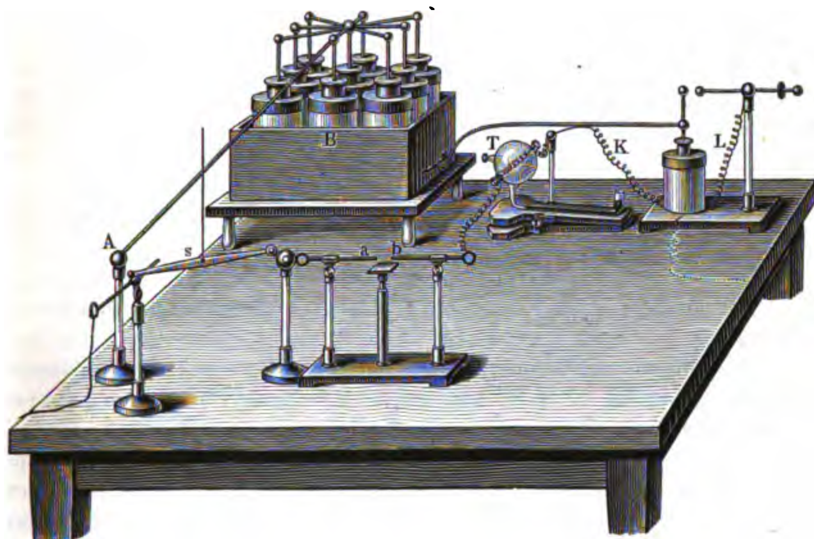
ausgedrückt wird.

Durch diese neue Wärmemenge würde die im gesammten Schliessungsbogen entwickelte Wärme wachsen; die an allen anderen Stellen des Schliessungskreises entwickelte Wärme nimmt jedoch ab, es tritt eine Compensation ein, so dass die Summe der hervorgebrachten Wirkungen immer constant bleibt. — Man kann ohne eigentliche calorimetrische Bestimmungen, und diese liegen in den Riess'schen Versuchen durchaus nicht vor, allerdings nicht nachweisen, dass diese Compensation eine ganz vollkommene ist; man muss sich vielmehr damit begnügen zu constatiren, dass der Verlauf der Erscheinung mit der Theorie vollkommen im Einklange ist. Auch zeigen einige Versuche von Riess, in vollständiger Uebereinstimmung mit der Theorie, den Einfluss, welchen die Art der Unterbrechung des Stromes an den Stellen ausübt, an welchen Funken gebildet werden müssen. Die Batterie wurde bei jedem Versuche gleich stark geladen und dies durch die gleiche Funkenzahl einer mit

[1]) Man sehe die Anmerkung auf S. 586.

dem äusseren Belege der Batterie verbundenen Lane'schen Maassflasche *L* constatirt. Die Batterie war isolirt und das äussere Beleg durch einen horizontalen Draht mit dem inneren Beleg der Lane'schen Maassflasche

Fig. 38.



verbunden, deren anderes Beleg mit dem Erdboden in leitende Verbindung gesetzt war (man sehe Fig. 38). Gegen den Draht, welcher das äussere Beleg der Batterie mit der Lane'schen Flasche verband, war ein Kupferstreif *K* angepresst, der an einem isolirten Häkchen befestigt war und sich hierauf bis zum Boden fortsetzte. Während der Zeit, welche das Laden der Batterie beanspruchte, wurde dieser Kupferstreifen vom Drahte durch eine geeignete Vorrichtung fern gehalten. Ein Metallstab verband das innere Beleg mit einer isolirten Kugel; diese konnte durch einen hebelartig beweglichen Metallstab *s* direct mit einem Arme *a* eines Henley'schen allgemeinen Entladers in leitende Verbindung gesetzt werden. Der andere Arm des Entladers war durch isolirte Drähte mit einem sogenannten Riess'schen electrischen Luftthermometer *T* verbunden, so dass der Entladungsstrom, ehe er den Erdboden erreichen konnte, durch dieses Thermometer hindurchgehen musste. Mit dieser Einrichtung, deren sich Riess bei allen seinen Beobachtungen bediente, konnten die einzelnen Versuche leicht angestellt werden. Er entfernte den Kupferstreifen *K* der Erdleitung von dem Drahte, welcher das äussere Beleg mit der Lane'schen Flasche verband, und senkte den Hebel *s*, so dass das innere Beleg vollkommen isolirt war. Er lud hierauf, indem er das innere Beleg mit der Electricitätsquelle in Verbindung setzte, die Batterie und bestimmte die Stärke der Ladung aus der Zahl der Funken, welche zwischen den beiden Kugeln der Lane'schen Flasche *L* übersprangen.

Alsdann liess er den zur Erde abgeleiteten Kupferstreifen *K* den vom äusseren Beleg zur Lane'schen Flasche führenden Draht berühren und entlud durch Emporheben des Hebels *s* die Batterie. Riess veränderte am allgemeinen Auslader bei einigen Versuchen die Metallenden, zwischen welchen die Funken übersprangen. Bei anderen Versuchen brachte er zwischen die inneren Enden *a* und *b* des Entladers Platten nicht leitender Körper. Auf diese Weise veränderte Riess den Widerstand, welcher sich dem Durchgange der Electricität entgegenstellte und damit die Arbeit, welche durch die Entstehung eines Funkens consumirt wurde. Es zeigte sich bei allen Versuchen vollkommene Uebereinstimmung mit der Theorie. Die im electrischen Thermometer beobachtete Wärmemenge war um so geringer, je grösser der Widerstand war, den die Entladung überwinden musste.

Die entwickelten Wärmemengen wurden mit dem Riess'schen electrischen Thermometer (*T* in Fig. 38) gemessen. Die Construction dieses Apparates setzen wir als bekannt voraus [1]).

Die Einrichtung des electrischen Thermometers von Riess ist derart getroffen, dass die Längen, um welche sich der gefärbte Weingeist im geneigten Rohre verschiebt, den im Drahte entwickelten Wärmemengen sehr nahe proportional sind. Allerdings ist die Proportionalität keine vollkommen strenge, aber die unvermeidlichen Beobachtungsfehler sind bei allen Versuchen mit Reibungselectricität so gross, dass die geringen Ungenauigkeiten, welche von der Mangelhaftigkeit des Luftthermometers als Wärmemessinstrument herrühren, gegen die übrigen Beobachtungsfehler vollständig vernachlässigt werden können.

Wir theilen im Nachstehenden einige hierher gehörige Versuche von Riess mit. Als Maass der entwickelten Wärmemenge dienen die von dem Ende der Flüssigkeitssäule im electrischen Thermometer durchlaufenen Strecken. Die Neigung der Röhre dieses Instrumentes gegen die Horizontale war bei allen Versuchen die nämliche. Auch wurde selbstverständlich bei jedem der angeführten Versuche der Batterie die nämliche Ladung mitgetheilt und die Entladung in derselben Weise bewerkstelligt. Nur an der Stelle, an welcher die Funken übersprangen, wurden einestheils verschieden gestaltete Endflächen verwendet, anderentheils in den Weg des Funkens verschiedene Körper gebracht, welche der electrischen Durchbohrung verschieden grosse Widerstände entgegenstellten. Der kürzeste Abstand der Leitertheile, zwischen welchen der Funken überspringen musste, betrug bei allen Versuchen 0,45 mm.

---

[1]) Man sehe: Riess, Die Lehre von der Reibungselectricität (Berlin, Hirschwald, 1853), Bd. 1, S. 386 und 462.

Beschaffenheit der vom Funken durchbohrten Substanzen [1])	Erwärmung des Drahtes im electrischen Thermometer, wenn der Funken übersprang zwischen		
	2 Kugeln	2 Platten	2 Spitzen
Luftschicht	15,8	15,4	15,1
Ein Kartenblatt	11,6	12,0	11,6
Zwei Blätter mit dazwischen gelegtem Stanniol	9,5	9,3	—
Zwei Kartenblätter	8,5	8,8	10,4
Glimmerblatt	7,4	4,9	6,3

Der Knall der Entladung war um so heftiger, je geringer die ihn begleitende Erwärmung im Thermometer ausfiel. Man erkennt sofort, dass, je grösser der Widerstand war, den der Funke bei der Entladung zu überwinden hat, je stärker der Knall war, je mehr Arbeit also bei der Entstehung des Funkens geleistet wurde, desto geringer die im Thermometer erzeugte Wärmemenge ausfiel.

Lässt man den gesammten Leiterkreis, welchen der Funken durchlaufen muss, ungeändert, giebt jedoch der Batterie verschieden starke Ladungen, und setzt man die Batterie aus verschiedenen Anzahlen unter sich gleichen Leidener Flaschen zusammen, so muss die Summe der Wirkungen, welche eine vollkommene Entladung hervorbringt, sich alsdann proportional dem Potentiale der Batterie ändern. Die ganze Anordnung des Versuches wurde derart getroffen, dass die einzigen Wirkungen der Entladung soweit thunlich in der entwickelten Wärme und der für die Entstehung des Funkens aufgewendeten Arbeit bestand; mindestens war dafür gesorgt, dass die Entladung von keinerlei magnetischen, electrischen oder chemischen Nebenerscheinungen begleitet wurde. Lässt man, indem man den Thermometerdraht sehr lang und sehr dünn wählt und aus sehr schlecht leitendem Metalle herstellt, den Widerstand des Schliessungskreises mehr und mehr wachsen, so wird der Funke immer schwächer, und die für seine Entstehung aufgewendete Arbeit wird mehr und mehr eine verschwindende Grösse. Man nähert sich mit wachsendem Widerstande des Leiterkreises mehr und mehr dem idealen Falle, in welchem die im Leitungsdrahte entwickelte Wärmemenge die einzige Wirkung der Entladung ist und somit als Maass des Potentiales dienen kann; jedoch wird es niemals möglich sein, diesen idealen Zustand zu erreichen.

Obgleich dieser ideale Fall bei den nachstehend mitgetheilten Riess'schen Versuchen [2]) jedenfalls nicht ganz erreicht gewesen ist, so ergeben

[1]) Man sehe: Riess, Die Lehre von der Reibungselectricität, Bd. 1, S. 416 u. 417.
[2]) Riess, Die Lehre von der Reibungselectricität, Bd. 1, S. 399.

dieselben doch fast genau das Resultat: Die Wärmemenge, welche in einem Metalldrahte des Schliessungsbogens durch eine Entladung erzeugt wird, ist dem Quadrate der Ladung der Batterie direct und der Oberfläche der Batterie umgekehrt proportional.

Die Ursache, dass es trotz der erwähnten unvermeidlichen Mangelhaftigkeit der Versuchsanordnung möglich war, dieses Gesetz in so überraschender Weise experimentell zu constatiren, liegt, wie wir später zeigen werden, darin, dass auch der andere Summand, welchen Riess nicht maass, die im Funken erzeugte Wärmemenge, demselben Gesetze folgt, welches für die im metallischen Schliessungsbogen entwickelte Wärmemenge gilt.

Bei Anstellung dieser Versuche bediente sich Riess einer Anzahl thunlichst gleich hergestellter Leidener Flaschen, von welchen jedes Beleg ungefähr 16 qdm Oberfläche besass. Die Ladung wurde durch die Zahl der Funken einer Lane'schen Maassflasche bestimmt, deren Kugeln sich in einem Abstande von 2,25 mm befanden. Die erzeugte Wärmemenge wurde wiederum direct durch die Verschiebung der Flüssigkeitssäule des electrischen Thermometers gemessen. Jede Zahl der Tabelle ist das Mittel aus drei Beobachtungen, und daneben sind die nach der Formel:

$$\theta = a \, . \, \frac{Q^2}{n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 12)$$

berechneten Werthe gesetzt, worin θ die entwickelte Wärmemenge, Q die Ladung (Anzahl der Funken der Lane'schen Maassflasche), n die Anzahl der Flaschen, a eine aus den Versuchen bestimmte Constante bedeutet:

Ladung Q	2 Flaschen Erwärmung		3 Flaschen Erwärmung		4 Flaschen Erwärmung		5 Flaschen Erwärmung		6 Flaschen Erwärmung	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
2	1,5	1,8	—	—	—	—	—	—	—	—
3	4,3	4,0	3,0	2,6	2,0	2,0	1,5	1,6	—	—
4	6,7	7,0	4,5	4,7	3,2	3,5	3,0	2,8	2,6	2,3
5	9,3	11,0	7,9	7,3	5,2	5,5	4,5	4,4	3,8	3,7
6	13,4	15,8	9,7	10,6	7,3	7,9	6,5	6,3	5,5	5,3
7	—	—	15,0	14,4	11,0	10,8	8,8	8,6	7,3	7,2
8	—	—	17,5	18,8	14,1	14,1	11,3	11,3	9,3	9,4
9	—	—	—	—	17,8	17,8	14,3	14,3	11,7	11,9
10	—	—	—	—	—	—	16,7	17,6	14,3	14,7

Auch können noch einige weitere Versuche mit noch grösseren Flaschenzahlen hierher gerechnet werden, jedoch waren die zu dieser Batterie zusammengestellten Flaschen nicht mit gleicher Sorgfalt unter sich congruent hergestellt.

Ladung Q	10 Flaschen Erwärmung		15 Flaschen Erwärmung		25 Flaschen Erwärmung	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
10	8,5	8,8	5,0	5,9	3,0	3,5
20	—	—	25,0	23,5	—	—

Wir fanden früher aus der Anwendung der Sätze der mechanischen Theorie der Wärme auf die electrischen Erscheinungen die Formel (S. 569, Gl. 5):

$$W = -A \cdot \frac{Q^2}{2n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 13)$$

und diese wird, wie man erkennt, durch die Riess'schen Versuche in sehr befriedigender Weise bestätigt. Die kleinen Abweichungen der Beobachtungsresultate von der Formel erklären sich minder dadurch, dass die zur Hervorbringung des Entladungsfunkens aufgewendete Arbeit nicht absolut Null, sondern nur eine sehr kleine Grösse ist[1], sondern dadurch, dass die der Batterie mitgetheilten Ladungen nicht immer ganz genau proportional der Zahl der Funken der Lane'schen Maassflasche sind, dass auch die Entladungen der Batterie sich nicht immer gleich vollkommen vollziehen, und dass man die auf den Verbindungsdrähten aufgehäuften Electricitätsmengen ausser Betracht gelassen hat.

Die obige Formel kann auch in die Gestalt:

$$W = -\frac{A}{2} \cdot Q \cdot \frac{Q}{n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14)$$

gebracht werden. Beachtet man dabei, dass $\frac{Q}{n}$ der Dichte der Electricität auf der Batterie proportional ist, so kann man den durch Riess experimentell bestätigten Satz auch in folgender Form aussprechen: **Die in einem Punkte des Leiterkreises entwickelte Wärmemenge ist proportional der auf der Batterie aufgehäuften Electricitätsmenge und proportional der Dichte der Electricität auf den Belegen.**

[1]) Man sehe die weiterhin Cap. 5, S. 581 mitgetheilten Versuche von Villari.

5. Die Bestätigung der Formeln durch Villari's Messungen der Wärmewirkung der Entladungsfunken.

Die zur Bestätigung der Formel 14):

$$W = -\frac{A}{2} \cdot Q \cdot \frac{Q}{n}$$

mitgetheilten Versuche von Riess leiden, wie bereits erwähnt, sämmtlich an dem Uebelstande, dass die zur Production des Funkens verbrauchte Menge electrischer Energie nicht in Rechnung gezogen ist und bei diesen Untersuchungen nur ein sehr kleiner Theil der überhaupt erzeugten Wärmemenge gemessen wird, nämlich der, welcher in einem kleinen Theile des Leiters, in dem Drahte entwickelt wird, welcher sich in der Kugel des electrischen Thermometers befindet. Als eine vollkommenere Bestätigung der Formeln, als sie früher die Riess'schen Versuche allein gewährten, können daher die neueren Versuche von Villari angesehen werden, bei welchen die Wärme des Entladungsfunkens electrischer Batterien gemessen worden ist; zumal aber erhalten letztere in Verbindung mit den von Riess erhaltenen Resultaten eine sehr hervorragende Bedeutung.

Villari[1]) trug dafür Sorge, dass bei seinen Versuchen nur ein einziger Funke, nicht wie gewöhnlich mehrere entstanden, und stellte alle übrigen Theile des Schliessungskreises aus sehr kurzen und ungewöhnlich dicken Kupferdrähten her, so dass die Erwärmung der metallischen Leiter sehr gering war und vernachlässigt werden konnte.

Die Funken selbst entstanden in dem Hohlraume eines electrischen Thermometers, welches dem Kinnersley'schen nachgebildet war. Der Apparat war so eingerichtet, dass man keines Entladers bedurfte, sondern dass einzig im Thermometer ein Entladungsfunke übersprang. Aus den Verschiebungen des Flüssigkeitsniveaus in dem Thermometerrohre schloss er auf die vom Funken entwickelte Wärmemenge.

Er lud eine Batterie von 18 und 36 nahezu congruenten Leidener Flaschen mit gleich grossen Electricitätsmengen. Die Quantität der zugeführten Electricitätsmenge bestimmte er, wie früher schon Riess, aus der Funkenzahl einer Lane'schen Maassflasche. Bei Entladung der aus 36 Flaschen bestehenden Batterie betrug die Verschiebung des Niveaus am electrischen Thermometer 24 Einheiten, bei Schluss einer mit einer gleich grossen Electricitätsmenge geladenen Batterie von 18 Flaschen durch das Funkenthermometer: 48 Einheiten, so dass die entwickelten

[1]) Villari, Il nuovo Cimento 3. Serie. Bd. 5 (1878), S. 49 u. 161. Bd. 6 (1879), S. 115 bis 128.

Wärmemengen $\mathfrak{Q}_1$ und $\mathfrak{Q}_2$ sich genau umgekehrt proportional der Flaschenzahl n verhielten.

Liess er statt eines, mehrere Funken entstehen, indem er mehrere Funkenthermometer hinter einander einschaltete, so betrug die Summe der in sämmtlichen Funken entwickelten Wärmemengen immer genau ebenso viel, als die, welche er erhielt, wenn unter sonst gleichen Umständen die Entladung nur einen Funken erzeugt hätte. Auch die Beschaffenheit der Metallenden, zwischen welchen die Funken überspringen, waren ohne wesentlichen Einfluss. Man erhielt dieselbe Wärmemenge, gleichgültig ob der Funken zwischen Platten, Kugeln oder Spitzen übergesprungen war.

Der Einfluss der Electricitätsmenge auf die im Funken entwickelte Wärmequantität wurde in zwei gesonderten Versuchsreihen ermittelt. Für alle Versuche einer Reihe wurde eine und dieselbe Batterie mit ungeänderter Flaschenzahl verwendet. Die Ladungen wurden erst in steigender, dann in sinkender Reihe verändert und aus beiden Reihen die Mittelwerthe der den gleichen Electricitätsmengen entsprechenden Erwärmungen genommen. Aus beiden Tabellen der gewonnenen Mittelwerthe ergiebt sich zwischen den Wärmemengen $\mathfrak{Q}$ und Ladungen Q die Formel:

$$\mathfrak{Q} = a \,.\, Q^k,$$

wo a eine Constante ist.

Bei den beiden Versuchsreihen fand man:

$$k = 2{,}02 \text{ und } k = 2{,}08;$$

so dass es mit Rücksicht auf die Grösse der unvermeidlichen Beobachtungsfehler berechtigt erscheint, ohne Weiteres $k = 2$ zu setzen. Aus diesen Ergebnissen zieht Villari den Schluss: Die Gesammtwärme, die von einem oder mehreren Funken erzeugt wird, welche die vollkommene Entladung einer Flaschenbatterie bewirken, ist proportional dem Quadrate der Electricitätsmenge, welche sie erzeugt, und umgekehrt proportional der Oberfläche des Condensators.

Damit aber ist die Formel 13) in aller Strenge bestätigt. Gleichzeitig beweisen die Villari'schen Versuche, dass es in der That zulässig ist, die theoretische Formel, welche eigentlich nur für kugelförmige Leidener Flaschen mit absolut isolirender Zwischenschicht gültig ist, näherungsweise auch für gute gewöhnliche Leidener Flaschen anzuwenden.

Weiterhin constatirte Villari, ebenfalls in vollkommenster Uebereinstimmung mit der Theorie, dass die Wärme des Funkens um so mehr abnimmt, je grösser der Widerstand des metallischen Schliessungskreises wird.

Bestand der Schliessungskreis aus kurzen und dicken Kupferdrähten, so betrug die vom Funken entwickelte Wärmemenge 34,3, wurde jedoch dieselbe Batterie bei gleich starker Ladung durch einen Leiterkreis entladen, in welchem 13 Rollen dünner Messingdraht eingeschaltet waren, so sank die Erwärmung von 34,3 auf 2 herab.

Diese Versuche, zumal aber ihre Zusammenstellung mit den im Capitel 4 mitgetheilten Resultaten, welche Riess erhalten hat, können als eine überzeugende Bestätigung der theoretischen Ergebnisse angesehen werden.

Gelänge es, sowohl die vom Funken entwickelte, als die im gesammten Schliessungsbogen freiwerdende Wärmemenge gleichzeitig zu messen, so würde die Summe beider Wirkungen jederzeit constant sein, gleichgültig ob man ein und dieselbe gleich stark geladene Batterie durch einen kurzen dicken, oder durch einen langen dünnen Leitungsdraht schlösse. Bei verschieden starken Ladungen von verschiedenen, aus congruenten Flaschen bestehenden Batterien würde diese Summe mit grosser Annäherung den in Gleichung 13) enthaltenen Gesetzen folgen.

6. Unvollständige Entladung einer Batterie.

Von zwei Batterien 𝔄 und 𝔅, welche aus congruenten Flaschen zusammengesetzt sind, deren eine, 𝔄, aus n' und deren andere, 𝔅, aus n'' Flaschen besteht, sei die erste mit einer Electricitätsmenge Q geladen, die andere ungeladen.

Die äusseren Belege beider Batterien sollen sich mit der Erde in leitender Verbindung befinden. Hierauf verbindet man die inneren Belege beider Batterien durch einen metallischen Schliessungsbogen, in welchen ein electrisches Thermometer eingeschaltet ist.

Für die erste Batterie ist vor der Entladung das Potential der dort aufgehäuften Electricitätsmengen auf sich selbst

$$W = -\frac{C \cdot e}{S} \cdot \frac{Q^2}{n'} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 15)$$

wenn e die Glasdicke, S die Oberfläche jeder Flasche, Q die zur Ladung verwendete Electricitätsmenge und C eine Constante bedeutet.

Für die zweite Batterie ist, da sie ungeladen ist, anfänglich das Potential gleich Null.

Wenn die inneren Belege der Batterie 𝔄 und 𝔅 hierauf verbunden worden sind, erfolgt eine Entladung, und die beiden Batterien setzen sich in electrisches Gleichgewicht. Eine derartige Entladung nennt man eine unvollständige.

Nach diesem Ausgleich ist die Batterie 𝔄 mit einer Electricitätsmenge Q', die Batterie 𝔅 mit einer Electricitätsmenge Q'' geladen.

Da nach der Entladung die beiden inneren Belege durch einen metallischen Schliessungsbogen verbunden sind, besitzt die Potentialfunction auf jeder der gleichen Flaschen beider Batterien denselben Werth. Der Werth des Potentials ist die Hälfte des Productes aus dem Werthe der Potentialfunction auf irgend einer der Flaschen $\frac{C \cdot e}{S} \cdot \frac{Q'}{n'}$ und der ge-

sammten Ladung sämmtlicher Batterien, und diese letztere ist, nach wie vor, gleich Q. Nach der Entladung besitzt das Potential auf sich selbst daher den Werth W_1:

$$W_1 = -\frac{C \cdot e}{S} \cdot \frac{Q'}{n'} \cdot Q \quad \ldots \ldots \quad 16)$$

Die Grösse Q' kann leicht ermittelt werden. Auf den Flaschen beider Batterien besitzt, nachdem die unvollständige Entladung stattgefunden hat und beide inneren Belege in leitender Verbindung stehen, die Potentialfunction den Werth:

$$\frac{C \cdot e}{S} \cdot \frac{Q'}{n'} = \frac{C \cdot e}{S} \cdot \frac{Q''}{n''}.$$

Verbindet man diese Gleichung mit der an sich selbstverständlichen:

$$Q = Q' + Q'' \quad \ldots \ldots \ldots \quad 17)$$

so ergiebt sich daraus unmittelbar:

$$Q' = \frac{n'}{n' + n''} \cdot Q \text{ und } Q'' = \frac{n''}{n' + n''} \cdot Q \quad \ldots \quad 18)$$

Führt man diesen Werth von Q' in die Formel für W_1 ein, so erhält man:

$$W_1 = -\frac{C \cdot e}{S} \cdot \frac{Q^2}{n' + n''}.$$

Die Zunahme des Potentials beträgt demnach:

$$W - W_1 = -\frac{C \cdot e}{S} \cdot Q^2 \cdot \left(\frac{1}{n'} - \frac{1}{n' + n''}\right)$$

oder:

$$W - W_1 = -\frac{C \cdot e}{S} \cdot Q^2 \cdot \frac{n''}{n' \cdot (n' + n'')} \quad \ldots \quad 19)$$

Dies ist demnach die Menge electrischer Energie, welche bei der Entladung unmittelbar in Wärme umgesetzt wird, sofern Wirkungen anderer Art vollkommen ausgeschlossen sind.

Die Richtigkeit dieser Formel hatte Riess nachgewiesen, schon lange ehe dieselbe auf theoretischem Wege abgeleitet wurde.

Wir wollen nunmehr die Voraussetzung fallen lassen, dass die Flaschen beider Batterien congruent sind und wollen annehmen, dass die Leidener Flaschen, welche zu einer Batterie gehören, zwar unter sich congruent sind, dass jedoch die Flaschen beider Batterien nach Grösse und Glasdicke verschieden seien.

Wir haben früher nachgewiesen, dass für kugelförmige Leidener Flaschen, deren Belegungen durch vollkommen isolirende Zwischenschichten getrennt sind, die Potentialfunction auf dem ganzen inneren Belege den Werth hat (man sehe Gl. 9, S. 571)

$$V = \frac{4\pi e}{S} \cdot Q,$$

wenn S die Oberfläche des inneren Belegs, e die Glasdicke und Q die dem inneren Beleg mitgetheilte Electricitätsmenge bezeichnet.

Besteht die Batterie $\mathfrak{A}$ aus n congruenten Flaschen, und bezeichnet man die Ladung der Batterie mit Q, so ist vor der Entladung das Potential der Batterie:

$$W = -\frac{C \,.\, e'}{n' \,.\, S'} \cdot Q^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 20)$$

Da nach der unvollständigen Entladung die Potentialfunctionen auf den inneren Belegen der Flaschen beider Batterien einander gleich sind, so ist, da wir die Ladungen beider Batterien am Schlusse mit Q' und Q'' bezeichnet haben:

$$\frac{C \,.\, e'}{n' \,.\, S'} \cdot Q' = \frac{C \,.\, e''}{n'' \,.\, S''} \cdot Q'' \quad \ldots\ldots\ldots \quad 21)$$

wobei e' und e'' die Dicken der isolirenden Zwischenschichten und S' und S'' die Oberflächen der inneren Belege jeder Flasche in den Batterien $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ bezeichnen.

Da ausserdem:

$$Q = Q' + Q''$$

ist, so findet man sofort:

$$Q' = Q \cdot \frac{e'' \,.\, n' \,.\, S'}{e' \,.\, n'' \,.\, S'' + e'' \,.\, n' \,.\, S'} \quad \ldots\ldots \quad 22)$$

und hieraus das Potential der Gesammtbatterie auf sich selbst nach der Entladung:

$$W_1 = - C \,.\, e' \,.\, Q^2 \cdot \frac{\frac{n'}{n''}}{\left(\frac{n'}{n''} + \frac{e'}{e''} \cdot \frac{S''}{S'}\right) . \, n' \,.\, S'} \quad . \quad 23)$$

Der Zuwachs des Potentials $W_1 - W$ durch die unvollkommene Entladung beträgt hiernach:

$$W_1 - W = \frac{C \,.\, Q^2 \,.\, e'}{n' \,.\, S'} \cdot \frac{1}{1 + \frac{e'' \,.\, n' \,.\, S'}{e' \,.\, n'' \,.\, S''}} \quad \ldots \quad 24)$$

7. Die Riess'schen und Villari'schen Versuche über die Wärmewirkungen unvollständiger Entladungen.

Die Richtigkeit obiger Formel ist durch einige Versuchsreihen von P. Riess in so weit vollkommen bestätigt worden, als die Art und Weise der von diesem Physiker angewendeten Untersuchungsmethode überhaupt geeignet ist, directe Vergleiche zwischen den von ihm erhaltenen Wärme-

messungen und den in der Formel auftretenden Grössen zu gestatten. Riess vernachlässigt vollkommen die im Entladungsfunken entwickelte Wärmemenge. Die Versuche von Villari haben jedoch gezeigt, dass dies nur dann zulässig ist, wenn der Widerstand des metallischen Schliessungsbogens sehr gross ist.

Nennt man die im Funken entwickelte Wärmemenge C_1, die im metallischen Schliessungsbogen entwickelte Wärmemenge C_2, die auf anderweite mechanische[1]) und sonstige Wirkungen verwendete Energiemenge S, so gilt jederzeit die Relation:

$$W_1 - W = J.(C_1 + C_2) + S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 25)$$

Riess misst bei seinen Versuchen jederzeit nur einen für jede Versuchsreihe constanten Bruchtheil von C_2. Die von ihm gefundenen Formeln für diesen Theil der Wärmemenge werden nur dann richtig sein, wenn entweder C_1 und S im Vergleich zu C_2 als verschwindend klein angesehen werden dürfen, oder wenn diese genau in derselben Weise von den veränderlichen Versuchsgrössen abhängen, wie jene. Von diesen beiden Möglichkeiten findet, wie es scheint, die letztere statt, und daher wird die überraschende Uebereinstimmung seiner Beobachtungsresultate mit den theoretischen Formeln erklärlich.

Die Versuche von Riess beziehen sich auf den Fall, dass die Flaschen beider Batterien einander nicht gleich sind. Jedoch waren die Glasdicken sehr nahe einander gleich, nämlich 3,7 und 3,3 mm. Daraus wird es vollständig erklärlich, dass die in der letzten Colonne nachstehender Tabelle mit Hülfe der Formel:

$$\theta = \frac{a \cdot Q^2}{\left(\frac{n}{n'} + \frac{S}{S'}\right) \cdot n \cdot S} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 26)$$

---

[1]) Es ist z. B. in neuerer Zeit wiederholt constatirt worden, dass Leidener Flaschen durch die Ladung eine Volumenvergrösserung erfahren, welche im Momente der Entladung verschwindet. E. Duter, Comptes rendus Bd. 88, S. 1260 bis 1262 und A. Righi, Comptes rendus Bd. 88, S. 1262 bis 1265 kommen aus getrennten Versuchsreihen übereinstimmend zu der Formel:

$$\varDelta = const. \frac{V^2}{e},$$

wenn $\varDelta$ die Volumenvergrösserung, V der Potentialunterschied beider Belege und e die Glasdicke ist.

Kosteweg, Comptes rendus 88, S. 338 bis 340 glaubt diese Volumenvergrösserung lediglich als eine Wirkung des electrischen Druckes ansehen zu dürfen und hält für kugelförmige Leidener Flaschen die Formel:

$$\varDelta = const. \frac{V^2 \cdot R^3}{e^2 \cdot \varepsilon}$$

für die richtigere. Hierin ist R der Kugelradius und ε der Elasticitätsmodulus der isolirenden Substanz.

Die erstgenannten beiden Physiker halten den electrischen Druck nicht für ausreichend zur Erklärung dieser Erscheinungen, sondern glauben auch der Polarität der dielectrischen Trennungsschicht einen Antheil zuschreiben zu müssen, eine Ansicht, die durch die vollständigeren Untersuchungen Quincke's (Wiedemann, Ann. Bd. 10, S. 165) bestätigt wird. Auch sehe man W. Siemens' Beobachtungen über Erwärmung der Condensatoren bei abwechselnder Ladung und Entladung. Pogg. Ann. Bd. 125, S. 138.

berechneten Zahlwerthe so gute Uebereinstimmung mit den Riess'schen Beobachtungsresultaten [1]) zeigen:

Anzahl der Flaschen		Ladung der ersten Batterie Q	Erwärmung des Drahtes im Riess'schen Thermometer θ	
erste Batterie n	zweite Batterie n'		beobachtet	berechnet nach Formel 26
5	7	12	7,0	6,8
		14	9,0	9,2
		16	12,0	12,0
5	5	10	8,5	8,2
		12	11,4	11,8
		14	15,3	16,1
5	3	6	6,6	6,6
		8	11,7	11,7
		10	17,2	18,3
3	3	8	9,5	8,8
		10	13,3	13,7
		12	19,3	19,7
1	3	12	9,3	8,7
		14	12,3	11,9
		16	15,7	15,4

Die Versuche von Villari [2]) sind in ähnlicher Weise angestellt, wie die im vorigen Capitel beschriebenen, insbesondere war dafür Sorge getragen, dass die in den metallischen Leitungen des Schliessungsbogens entwickelte Wärme verschwindend klein war und nur ein einziger Funken, eben der im Funkenthermometer, zu Stande kam, dessen Wärme gemessen wurde. Es wurde jedoch vorzugsweise constatirt, dass die bei der unvollständigen Entladung erzeugte Wärmemenge des Funkens, vermehrt um die Wärmemenge, welche bei der schliesslichen Entladung der durch die unvollkommene Entladung geladenen Batterie entwickelt würde, gleich der Wärmemenge war, welche bei der directen vollständigen Entladung der mit der gleichen Electricitätsmenge geladenen ersten Batterie erzeugt worden wäre.

[1]) Riess, Lehre von der Reibungselectricität, Berlin, Hirschwald, 1853, S. 178.

[2]) Richerche sulle leggi termiche e galvanometriche delle scintille elettriche prodotte dalle scariche complete, incomplete e parziali dei condensatori. Atti della Accadem. dei Lincei (3) Bd. 3. (1879), S. 220 bis 223.

Auch das Resultat der Villari'schen Versuche stimmt mit der Theorie vollkommen überein.

Ladet man die erste Batterie $\mathfrak{A}$ mit der Electricitätsmenge Q, so ist das Potential auf sich selbst in diesem Falle:

$$W = -\frac{C \cdot e}{S} \cdot \frac{Q^2}{n'}.$$

Bei der partiellen Entladung auf eine zweite Batterie, deren Flaschenzahl n'' beträgt, ist, sofern die Flaschen beider Batterien congruent sind, der Anwachs des Potentials (nach Gleichung 19):

$$W_1 - W = \frac{C \cdot e}{S} \cdot Q^2 \cdot \frac{n''}{(n' + n'') \cdot n'}.$$

Das Potential auf sich selbst der gesammten durch die partielle Entladung nunmehr geladenen Batterie, welche aus $n' + n''$ Flaschen besteht, ist gleich:

$$W_1 = -\frac{C \cdot e}{S} \cdot \frac{Q^2}{n' + n''}$$

und daraus folgt sofort, dass:

$$W_1 + (W - W_1) = W$$

sein muss. Dies aber ist das Resultat, welches Villari gefunden hat, da er die Grössen W, $W_1 - W$ und W_1 direct mit Hülfe des Funkenthermometers gemessen hat.

Weitere Vergleiche zwischen Erfahrung und Theorie sind leider mit den von Villari publicirten Versuchsreihen, soweit dieselben dem Verfasser zugänglich waren, bis jetzt nicht möglich.

8. Die Wärmewirkungen der Cascadenbatterie und die Versuche von Dove und Riess.

Eine Cascadenbatterie oder Franklin'sche Flaschensäule besteht bekanntlich aus einer Anzahl genügend isolirt aufgestellter einzelner Flaschen oder auch aus einer Anzahl Batterien, welche derart verbunden sind, dass das äussere Beleg der ersten mit dem inneren Belege der zweiten, das äussere Beleg der zweiten mit dem inneren einer dritten u. s. f. verbunden ist. Das innere Beleg der ersten und das äussere der letzten werden bei der Ladung und Entladung gerade so behandelt, wie die inneren und äusseren Belege einer einzigen Batterie.

Nehmen wir an, es seien nach Art der Cascadenbatterie eine Anzahl Batterien mit einander verbunden, welche sämmtlich aus congruenten Flaschen zusammengesetzt sind und die der Reihe nach aus n', n'', n''' etc. einzelnen Flaschen bestehen.

Wir nehmen der Einfachheit[1]) wegen an, dass diese Flaschen sehr dünn und überhaupt derart beschaffen sind, dass man ohne wesentlichen Fehler die innere und äussere Ladung jeder Batterie als gleich gross ansehen kann. Alsdann kann man die Grösse sämmtlicher Ladungen aller Belege als unter sich gleich betrachten. Wir nehmen an, dieselbe sei ihrer absoluten Grösse nach: Q.

Für jede Batterie berechnet sich alsdann das Potential gerade so, als ob sie von den übrigen getrennt wäre, und man erhält für alle zusammen das Gesammtpotential:

$$W = -\frac{C \, . \, e}{S} \cdot Q^2 \cdot \left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''} + \frac{1}{n'''} + \cdots\right) \ . \ . \ . \quad 27)$$

Hierin bezeichnen bekanntlich e und S die für alle Flaschen als gleich vorausgesetzte Glasdicke und Oberfläche und n', n'', n''' u. s. f. die Anzahl der Flaschen, aus denen die einzelnen zu einer Cascadenbatterie verbundenen Batterien bestehen.

Auch die zuletzt gefundene Formel kann leicht durch Versuche controlirt werden, welche von Dove[2]) und von Riess[3]) herrühren. Dove stellte seine Versuchsresultate durch eine andere Formel dar. Er fand, dass die Erwärmung Θ durch die Gleichung:

$$\Theta = \mathfrak{A} \cdot Q^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{S_1 \, . \, S_2}} \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad 28)$$

ausgedrückt werden könne, wenn S_1 und S_2 die Gesammtoberflächen $n' \, . \, S$ und $n'' \, . \, S$ der beiden zu einer Cascadenbatterie verbundenen Batterien $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ sind. Die Versuche stimmen sowohl mit dieser, als auch mit der von der Electricitätstheorie gegebenen Formel gleich gut überein, wie dies nachstehende Tabelle darthut.

Die Beobachtungsreihen beider Experimentatoren zerfallen in zwei Abschnitte; bei der einen Art von Versuchen wurde n_1, die Flaschenzahl der ersten Batterie, constant gelassen und $n_2 = n_1$, dann $n_2 = 2\,n_1$, $n_2 = 3\,n_1$ etc. gewählt. Bei den Versuchen der zweiten Art wurde hingegen n_2, die Flaschenzahl der zweiten Batterie, constant gelassen und n_1 die der ersteren nach einander $n_1 = n_2$, $n_1 = 2\,n_2$, $n_1 = 3\,n_2$ etc. gewählt. In jeder von beiden Versuchsreihen sind die Erwärmungen im Falle $n_1 = n_2$ als Einheit genommen.

1) Den allgemeinen Fall behandelt Clausius, Mechanische Behandlung der Electricität (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1879), S. 123 u. s. f.

2) Pogg. Ann. Bd. 72, S. 419.

3) Pogg. Ann. Bd. 72, S. 417, und Bd. 80, S. 356.

Flaschenzahl		Erwärmung			
der 1. Batterie n_1	der 2. Batterie n_2	beobachtet		berechnet	
		von Dove	von Riess	nach Formel 27	nach Formel 28
n_2	n_2	1	1	1	1
$2\,n_2$	n_2	0,72	0,76	0,71	0,75
$3\,n_2$	n_2	0,59	0,69	0,58	0,67
$4\,n_2$	n_2	0,51	0,66	0,50	0,63
n_1	n_1	1	1	1	1
n_1	$2\,n_1$	0,71	0,78	0,71	0,75
n_1	$3\,n_1$	0,60	0,72	0,58	0,67
n_1	$4\,n_1$	0,50	0,68	0,50	0,63

Nimmt man darauf Rücksicht, dass die Versuchsbedingungen durchaus nicht streng den Voraussetzungen der Formel entsprechen, denn weder ist es möglich, die einzelnen Batterien vollkommen zu isoliren, noch ist die trennende Zwischenschicht der einzelnen Flaschen absolut nichtleitend, noch sind die Längen des metallischen Schliessungskreises bei verschiedenen Versuchen genau gleich, so muss man die Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Formel und den Versuchsresultaten als eine vollständig befriedigende bezeichnen.

C. Wärmeentwickelung durch den galvanischen Strom.

1. Allgemeines über den galvanischen Strom.

Die Wärmewirkungen galvanischer Ströme können von zwei Gesichtspunkten aus behandelt werden. Entweder man kann die Beziehungen aufsuchen zwischen den Bedingungen, unter welchen ein electrischer Strom in einem Leiter zu Stande kommt, und zwischen der in einem bestimmten Theile des Leiters entwickelten Wärmemenge, oder man kann das Verhältniss ermitteln zwischen der im gesammten vom Strome durchflossenen Systeme entbundenen Wärme und den Grössen der Kräfte, welche die Entstehung des Stromes bedingen. Der erste Weg ist der, welchen zuerst Joule und Kirchhoff betreten haben, der zweite ist vorzugsweise von F. Neumann, Joule und Favre eingeschlagen worden.

Wenn man ein galvanisches Element isolirt, so sind die beiden Pole mit gleichen Mengen ungleichnamiger Electricität geladen. Verbindet man die beiden Pole durch einen Electricitätsleiter, so vereinigen sich diese beiden Electricitätsmengen durch einen Vorgang, welcher dem ungemein ähnlich ist, der sich in einem Leiter vollzieht, mit welchem man beide Belege einer geladenen Leidener Flasche berührt. Bei einem galvanischen Elemente werden jedoch die beiden Ladungen der Pole sofort wieder hergestellt, und der Vorgang, welcher beim Verbinden beider Belege einer Leidener Flasche fast unmittelbar abläuft, dauert unausgesetzt fort, wenn man die Pole eines galvanischen Elementes, oder die Pole einer aus mehreren solchen Elementen bestehenden Batterie durch einen Leitungsdraht verbunden hat. Für gewöhnlich, sofern man die Existenz zweier entgegengesetzter Electricitäten annimmt, stellt man sich vor, dass der Verbindungsdraht in seiner gesammten Ausdehnung der Heerd einer doppelten Bewegung sei. Man denkt sich nämlich, es werde positive Electricität in dem einen Sinne, negative im entgegengesetzten im Leiter fortbewegt. Da, wenn man den Draht ungeändert lässt und die Pole der Kette vertauscht, der Leiter sich in mehreren Beziehungen anders verhält, als vorher, so muss man eine Richtung des Stromes annehmen, und dies geschieht, indem man in demselben Sinne, wie bei der Entladung einer Leidener Flasche, als Stromrichtung diejenige bezeichnet, in welcher sich die positive Electricität bewegt.

Obgleich man also nicht übersehen darf, dass man sich vom theoretischen Gesichtspunkte aus eben so gut vorstellen kann, es bewegen sich in jedem Leiter zwei entgegengesetzte Ströme von gleicher Stärke, als auch, es bewege sich nur die eine Electricität und die andere sei fest, so ist es für die rein mathematische Behandlung doch gleichgültig, ob man die Existenz zweier solcher gleicher aber entgegengesetzt gerichteten Ströme annimmt, oder ob man nur einen, den positiven Strom, annimmt und diesem die doppelte Intensität beilegt. Die letztere Auffassung besitzt den Vorzug der grösseren Einfachheit und wird im Folgenden durchaus beibehalten werden. Aus den in der Abtheilung A. dieses Abschnittes angestellten Erörterungen hat sich ergeben, dass, wenn in einem Leitersysteme die Electricität sich im Gleichgewichte befindet, der Werth der Potentialfunction im Innern des gesammten Leitersystemes constant ist. Besteht diese Constanz nicht, so findet auch kein electrisches Gleichgewicht statt, die Electricitäten sind im Leiter in Bewegung. Man muss demnach voraussetzen, dass der Werth der Potentialfunction in verschiedenen Stellen des Leiters verschieden sei und kann diese Verschiedenheit des Werthes der Potentialfunction als die Ursache der Bewegung der Electricität ansehen.

Ist der Werth der Potentialfunction ausserdem auch noch von der Zeit abhängig, d. h. ändert sich der electrische Zustand nicht nur mit dem Orte, sondern auch mit der Zeit, so finden die Inductionserscheinungen statt. Diese können auf theoretischem Wege aus dem Coulomb'-

schen Gesetze über die electrostatischen Wirkungen der Electricität nicht abgeleitet werden, ohne neue Hypothesen zu Hülfe zu nehmen. Letzteres geschieht bekanntlich durch die Zugrundelegung des Weber'schen oder eines der anderen Gesetze über die gegenseitige Wirkung bewegter electrischer Theilchen. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass sich in dem Leiter, durch welchen man die Pole einer galvanischen Kette verbindet, sehr bald ein stationärer Zustand herstellt, welcher unabhängig von der Zeit ist. Ist dieser Zustand eingetreten, so hören alle Inductionserscheinungen auf; der Leiter ist alsdann von einem constanten Strome durchflossen, und man kann die Potentialfunction als unabhängig von der Zeit und lediglich von Punkt zu Punkt des Leiters veränderlich ansehen. Kirchhoff setzt voraus, dass die Bewegung eines Electricitätstheilchens in einem Leiter nur von dem Werthe der Resultante der augenblicklich auf dasselbe wirkenden Kräfte und von der Natur der Substanz des Leiters abhängig sei.

Von diesem Standpunkte aus hat Kirchhoff[1]) die Ohm'schen Sätze über galvanische Ströme vollständig auf die Principien der Electrostatik, also auf das Coulomb'sche Gesetz: $\pm \cdot \frac{\mu' \cdot \mu''}{r^2}$ zurückgeführt. Als Ausgangspunkt dient die auf experimentellem Wege genügend sicher erwiesene Thatsache, dass, sobald die Ursache zu wirken aufhört, welche auf den verschiedenen Punkten eines Electricitätsleiters die Unterschiede der Potentialfunction veranlasst, die Potentialfunction constant wird. In einem Leiter, den man von den Polen der galvanischen Batterie abzieht, erlischt der electrische Strom fast momentan. Diese Erscheinung kann man als Beweis dafür ansehen, dass sich der Bewegung der Electricitäten in einem Leiter ein grosser Widerstand entgegen stellt. Es ist leicht verständlich, dass die Grösse dieses Widerstandes von der Substanz des Leiters abhängig sein muss. Sobald die äusseren Ursachen, welche die Ungleichheiten des Potentiales veranlassen, zu wirken aufhören, wird in Folge einer Art von enormem Widerstande, welcher sich der Bewegung der electrischen Theilchen entgegensetzt, die Potentialfunction sofort im ganzen vom Leiter eingenommenen Raume constant. Die Voraussetzung der Existenz eines solchen Widerstandes von enormer Grösse macht es erklärlich, wie es möglich sei, dass die Bewegung eines Electricitätstheilchens im Leiter im Widerspruche mit den Sätzen der Mechanik nur von dem Werthe der Resultante der gerade momentan auf dasselbe wirkenden Kräfte, nicht aber von den Kräften abhängig ist, welche unmittelbar vorher auf dasselbe gewirkt haben. Durch diese eigenthümliche Annahme wird es einigermaassen verständlich, dass sich jedes Electricitätstheilchen in einem die Pole einer galvanischen Kette verbindenden Leiter jederzeit gerade in der Resultante der momentan auf dasselbe wirkenden Kräfte

---

[1]) Kirchhoff, Ueber eine Ableitung der Ohm'schen Gesetze, welche sich an die Theorie der Electrostatik anschliesst. Pogg. Ann. Bd. 78, S. 506 bis 513.

bewegt, dass die bewegten Electricitätstheilchen scheinbar keine Trägheit besitzen.

Bedient man sich des Ausdruckes Niveaufläche für eine Fläche, welche die neben einander liegenden Punkte mit einander verbindet, in welchen die Potentialfunction V denselben Werth hat, welche also durch die Gleichung

$$V = const. \qquad 1)$$

repräsentirt wird, so kann man die oben charakterisirte eigenthümliche Bewegung der Electricitätstheilchen auch dadurch zum Ausdruck bringen, dass man sagt: die Electricitätstheilchen bewegen sich in jedem Punkte normal zu der durch diesen Punkt gelegten Niveaufläche [1]).

Bezeichnet man die Cosinus der Winkel, welche die Normale der Niveaufläche in einem Punkte mit den drei Coordinatenachsen einschliesst, mit α, β und γ, so gelten die Gleichungen:

$$\frac{\alpha}{\frac{\partial V}{\partial x}} = \frac{\beta}{\frac{\partial V}{\partial y}} = \frac{\gamma}{\frac{\partial V}{\partial z}} \qquad 2)$$

Sind X, Y, Z die drei Componenten der Resultante der Kräfte, welche auf ein in diesem Punkte befindliches Electricitätstheilchen wirken, so ist nach den soeben mitgetheilten Voraussetzungen:

$$X = \frac{\partial V}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial V}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial V}{\partial z} \qquad 3)$$

und demnach:

$$\frac{\alpha}{X} = \frac{\beta}{Y} = \frac{\gamma}{Z} \qquad 4)$$

Dies ist aber nur möglich, wenn der Cosinus des Winkels zwischen der Normalen und der Resultante gleich Eins, der Winkel selbst also Null ist.

Es bezeichne dn den Theil der Normalen, welcher zwischen zwei benachbarten Niveauflächen liegt. Auf einer derselben möge die Potentialfunction den Werth V, auf der anderen einen davon etwas verschiedenen Werth: $V + dV$ haben. Alsdann ist:

$$\alpha = \frac{dx}{dn}, \quad \beta = \frac{dy}{dn}, \quad \gamma = \frac{dz}{dn} \qquad 5)$$

wenn x, y, z die drei Coordinaten des einen, $x + dx$, $y + dy$, $z + dz$, die Coordinaten des anderen Endpunktes der Strecke dn sind.

Für die bei einer Verschiebung des electrischen Theilchens längs dn geleistete Arbeit gilt die Gleichung:

$$F \,.\, dn = X \,.\, dx + Y \,.\, dy + Z \,.\, dz \qquad 6)$$

---

[1]) Diese Formulirung beruht auf dem bekannten Satze der Potentialtheorie: die Kraftrichtung ist normal auf der Niveaufläche, welche man sich durch den betreffenden Punkt construirt denken kann, und ist nach jener Seite gerichtet, nach welcher hin V abnimmt. Man sehe: Clausius, Die Potentialfunction und das Potential, III. Aufl., S. 5.

Setzt man für X, Y und Z die oben in Gleichung 3) mitgetheilten Werthe ein, so ergiebt sich:

$$F = \frac{\partial V}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dn} + \frac{\partial V}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dn} + \frac{\partial V}{\partial z} \cdot \frac{dz}{dn}$$

oder:

$$F = \frac{\partial V}{\partial n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 7)$$

Dies ist die Wirkung aller Electricitätstheilchen des Systemes auf ein Electricitätstheilchen, oder um sich eines correcteren Ausdruckes zu bedienen, auf eine Quantität des electrischen Agens von der Grösse 1. Die Gesammtwirkung auf eine Quantität des negativen electrischen Fluidums von der Grösse μ wäre $\mu \cdot \frac{\partial V}{\partial n}$. Auf eine gleich grosse Menge des positiven electrischen Fluidums würde die Gesammtwirkung $- \mu \cdot \frac{\partial V}{\partial n}$ sein.

Aus der Annahme, dass die Geschwindigkeit eines in einem Leiter bewegten Electricitätstheilchens allein von der Grösse der gerade auf dasselbe wirkenden Kräfte und von der Substanz des Leiters abhängig ist, folgt, dass die Geschwindigkeit eines electrischen Molecüles proportional der Grösse der Kraft ist, und dass der Coefficient dieser Proportionalität von der Natur der Substanz abhängig sein muss, in welcher die Bewegung stattfindet. Die Geschwindigkeit eines positiven Molecüles würde alsdann $- \varkappa \cdot \frac{\partial V}{\partial n}$ sein. Hierbei wäre $\varkappa$ eine für die Natur des Körpers charakteristische Constante (der Coefficient der electrischen Leitungsfähigkeit).

Die Bewegung einer Quantität Electricität in einem Leiter geht also ungefähr so vor sich, als ob sich ein Körper in einem Mittel bewege, dessen Dichtigkeit im Verhältniss zu der des Körpers erheblich ist, oder ungefähr so, als ob eine Flüssigkeit durch enge Röhren, in welchen sie sich mit grosser Reibung bewegt, mit gleichförmiger Geschwindigkeit durch eine Kraft hindurch getrieben wird, welche gerade ausreicht diese Reibung zu überwinden.

Die Kraft, welche die Verschiedenheit des Potentiales in dem die Pole einer galvanischen Kette verbindenden Leiter veranlasst, führt den Namen electromotorische Kraft.

Die bewegten Electricitäten besitzen keine Masse, unterliegen daher nicht dem Gesetze der Trägheit.

Das im Vorstehenden Entwickelte ist keine mechanische Theorie im eigentlichen Sinne des Wortes; Bewegungen, wie die hier charakterisirten, sind bei ponderablen Massen nicht beobachtet worden.

2. Ausdruck für den stationären Strom, Ohm'sches Gesetz.

Setzt man voraus, dass an einem bestimmten Punkte die Geschwindigkeit der Bewegung der Electricität $-\varkappa \cdot \frac{\partial V}{\partial n}$ ist, so fliesst in der Zeiteinheit (Secunde) durch ein Flächenelement $d\omega$ der durch den betreffenden Punkt gelegten Niveaufläche die Electricitätsmenge:

$$-\varkappa \cdot \frac{\partial V}{\partial n} \cdot d\omega.$$

Nimmt man die Existenz und Bewegung zweier electrischer Fluida an, so muss man annehmen diese Quantität der bewegten Electricität bestehe aus zwei gleichen Hälften, von welchen die eine, die positive Electricität, in dem einen, die andere, die negative Electricität, im entgegengesetzten Sinne bewegt wird.

Auch die Electricitätsmenge, welche in der Zeiteinheit durch ein beliebig gerichtetes Flächenelement $d\sigma$ strömt, kann leicht bestimmt werden. Nimmt man an die Projection dieses beliebig gerichteten Flächenelementes $d\sigma$ auf die an dieser Stelle construirte Niveaufläche sei $d\omega$, so ist:

$$d\omega = d\sigma \cdot \cos\alpha,$$

wenn α der Neigungswinkel des Flächenelementes $d\sigma$ gegen die Niveaufläche ist. Weiter setzen wir voraus, durch einen beliebigen Punkt x, y, z des Leiters sei die Niveaufläche V und durch den Punkt $x + dx$, $y + dy$, $z + dz$ die Niveaufläche $V + dV$ construirt worden. Alsdann strömt in jeder Secunde durch $d\sigma$ die Electricitätsmenge

$$-\varkappa \cdot \frac{\partial V}{\partial n} \cdot d\sigma \,.\, \cos\alpha.$$

Nennt man nun aber ds und dn die auf den Normalen zu den Flächenelementen $d\sigma$ und $d\omega$ gelegenen Strecken, welche sich zwischen den beiden benachbarten Niveauflächen V und $V + dV$ befinden (man sehe Fig. 39 a. f. S.), so ist:

$$dn = ds \,.\, \cos\alpha$$

und folglich:

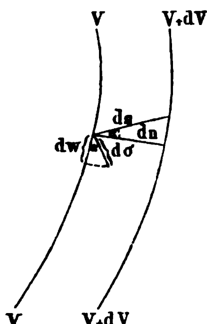
$$\frac{\partial V}{\partial n} \cdot \cos\alpha = \frac{\partial V}{\partial s} \cdot$$

Man kann die in der Zeiteinheit durch ein beliebiges Flächenelement $d\sigma$ strömende Electricitätsmenge di daher auch in der Form:

$$di = -\varkappa \cdot \frac{\partial V}{\partial s} \cdot d\sigma \quad \ldots\ldots\ldots \quad 8)$$

darstellen. Dies aber ist genau der nämliche Ausdruck, welchen Ohm [1]) mit Hülfe der Annahme abgeleitet hat, dass der galvanische Strom die Folge vorhandener electrischer Spannungszustände sei. An Stelle der Potentialfunction V braucht man nur die von Ohm als electroskopische Kraft bezeichnete Grösse zu setzen, um sofort dessen Formeln zu erhalten.

Fig. 39.



Hiermit kann sehr leicht die partielle Differentialgleichung abgeleitet werden, welche den Zustand der Electricität in einem vom Strome durchflossenen Leiter darstellt.

In einer Zeiteinheit fliessen durch die sechs Wände eines Parallelepipedes, dessen drei Kanten durch die drei den Coordinatenaxen parallelen Streckenelemente dx, dy, dz gebildet werden, nachstehend verzeichnete Electricitätsmengen:

$$di_x = -\varkappa \cdot \frac{\partial V}{\partial x} \cdot dy \cdot dz; \qquad di_y = -\varkappa \cdot \frac{\partial V}{\partial y} \cdot dx \cdot dz;$$

$$di_z = -\varkappa \cdot \frac{\partial V}{\partial z} \cdot dx \cdot dy;$$

$$di_{x+dx} = -\varkappa \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \cdot dx\right) \cdot dy \cdot dz;$$

$$di_{y+dy} = -\varkappa \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \cdot dy\right) \cdot dx \cdot dz;$$

$$di_{z+dz} = -\varkappa \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \cdot dz\right) \cdot dx \, . \, dy.$$

Soll wirklich ein stationärer Zustand stattfinden, so muss die algebraische Summe dieser sechs Electricitätsmengen Null sein. Es gilt demnach alsdann in der gesammten Ausdehnung des Leiters für den stationären Zustand die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \quad \ldots \ldots \quad 9)$$

Mit Rücksicht auf die früher von uns gewählte Bezeichnung können wir diese Gleichung kurz durch

$$\Delta V = 0$$

ausdrücken.

Wir haben im Vorhergehenden (Bd. 2, III, A, 4, S. 563, Gl. 8) gefunden, dass

$$\Delta V = -4\pi \, . \, \varrho$$

---

[1]) Ohm, Die galvanische Kette mathematisch bearbeitet. Berlin (1827), S. 95. Ohm nennt die Grösse V die electroskopische Kraft und definirt sie als die Dichtigkeit der Electricität an dem betreffenden Punkte des Leiters.

ist, wobei ϱ die Dichte des wirksamen Agens an dem betreffenden Punkte bezeichnet. Obige Gleichung 9):

$$\varDelta V = 0$$

bedeutet somit, dass die Dichte der freien Electricität in jedem im Innern des Leiters gelegenen Punkte gleich Null ist. Da nun in dem Falle eines Leiters, welcher von einem Strome durchflossen ist, diese die Verschiedenheit des Potentiales bedingenden Electricitätsmengen nicht ausserhalb des Leiters gesucht werden können, gelangt man zu dem wichtigen Satze:

In einem von einem stationären galvanischen Strome durchflossenen Leiter befindet sich im Innern des Leiters keine freie Electricität; die freie Electricität, welche die Verschiedenheit der Potentialfunction bedingt, bildet eine unendlich dünne Schicht auf der Oberfläche des Leiters.

Bekanntlich kann die Existenz freier Electricität auf der Oberfläche eines von einem galvanischen Strome durchflossenen Leiters mit Hülfe des Electrometers leicht experimentell nachgewiesen werden. Es geschah dies z. B. zuerst von Kohlrausch [1]).

Die partielle Differentialgleichung 9) bestimmt die Potentialfunction. Die bei der Integration auftretenden willkürlichen Functionen werden ihrerseits durch die Bedingungen der Aufgabe bestimmt. Diese Bedingungen sind selbstverständlich im Allgemeinen je nach der Natur der Aufgabe verschieden; eine derselben gilt jedoch bei allen gemeinsam. Die Leiter, um die es sich handelt, sind nämlich in den weitaus meisten Fällen mit Luft umgeben, und diese kann ohne wesentlichen Fehler als absolut nicht leitend für galvanische Electricität angesehen werden. Die für alle solche von Luft umgebenen Leiter gültige gemeinsame Bedingungsgleichung ist demnach:

$$\frac{\partial V}{\partial N} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10)$$

wenn man unter ∂N ein unendlich kleines Element der nach aussen gerichteten Normalen der freien Oberfläche versteht, welches an der Oberfläche selbst gelegen ist.

An der freien Oberfläche eines Leiters, mit der er an ein isolirendes Mittel grenzt, müssen die Strömungscurven der bewegten Electricitätsmengen der Oberfläche parallel laufen und die zu den Strömungscurven normalen Niveauflächen müssen die freie Oberfläche des Leiters senkrecht schneiden.

3. Untersuchung des Specialfalles, dass der Leiter ein äusserst dünner Cylinder ist.

Wir wählen an irgend einem Punkte eines cylindrisch gestalteten Electricitätsleiters die Cylinderaxe als x-Axe. Da angenommen wird der

1) Kohlrausch, Die electroskopischen Eigenschaften der geschlossenen galvanischen Kette. Pogg. Ann. Bd. 78 (1849), S. 1 bis 20, Bd. 79, S. 183. Auch sehe man Gaugain, Ann. de chim. et de phys. 3. Serie. Bd. 59, S. 5 (1860).

Querschnitt des Cylinders sei ausserordentlich klein, so müssen die Niveauflächen sehr nahe senkrecht zur Oberfläche sein und die Electricität muss sich parallel zur Cylinderaxe bewegen. Alsdann ist:

$$\frac{\partial V}{\partial y} = 0 \text{ und } \frac{\partial V}{\partial z} = 0$$

und die partielle Differentialgleichung 9) reducirt sich auf:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 0.$$

Dieser Gleichung genügt:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = const.$$

Hieraus folgt durch Integration:

$$V - V_0 = C \,.\, (x - x_0)$$

wobei C eine Constante bezeichnet. Besitzt für $x = x_1$ die Potentialfunction V den Werth V_1, so kann die Constante C aus der Gleichung:

$$V_1 - V_0 = C \,.\, (x_1 - x_0)$$

bestimmt werden, und man erhält:

$$V - V_0 = \frac{V_1 - V_0}{x_1 - x_0} \cdot (x - x_0) \quad \ldots\ldots \quad 11)$$

Die Electricitätsmenge di, welche in der Zeiteinheit durch ein zur Cylinderaxe normales Flächenelement $d\omega$ hindurch geht, ist nach Gl. 8):

$$di = -\varkappa \cdot \frac{\partial V}{\partial x} \cdot d\omega.$$

Durch den ganzen Normalschnitt S des Leiters fliesst demnach in der Zeiteinheit die Electricitätsmenge i

$$i = -\varkappa \,.\, S \cdot \frac{\partial V}{\partial x} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 12)$$

Die Electricitätsmenge, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt hindurch geht, wird Stromintensität genannt; die durch den Buchstaben i bezeichnete Electricitätsmenge ist demnach die Stromintensität.

Differentiirt man die Gleichung 11) nach x, so ergiebt sich:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{V_1 - V_0}{x_1 - x_0}.$$

Setzt man diesen Werth in 12) ein, so erhält man für die Stromintensität i den Ausdruck:

$$i = -\varkappa \cdot S \cdot \frac{V_1 - V_0}{x_1 - x_0}.$$

Bezeichnet man ausserdem die Länge $x_1 - x_0$ des Leiters durch l, so ergiebt sich:

$$i = - \frac{\varkappa . S . (V_1 - V_0)}{l}.$$

Die Grösse

$$\frac{l}{\varkappa . S} = \lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 13)$$

ist der Leitungswiderstand des zwischen den beiden begrenzenden Niveauflächen gelegenen Theiles des linearen Leiters. Wir finden demnach schliesslich:

$$i = - \frac{V_1 - V_0}{\lambda} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14)$$

Diese rechte Seite der Gleichung 14) ist negativ oder positiv, je nachdem die Richtung des positiven Stromes mit der Richtung der positiven x-Axe zusammenfällt, oder ihr entgegengesetzt ist. Der Strom der positiven Electricität fliesst jederzeit von der Gegend der grösseren Werthe der Potentialfunction nach derjenigen Richtung, in welcher der Werth der Potentialfunction abnimmt.

4. Die Arbeit der Kräfte, unter deren Einfluss sich die Electricität im Leiter bewegt; das Gesetz von Joule.

Setzt man voraus, dass durch die Kraft, welche auf die im Leiter befindliche Electricität wirkt, keine andere Erscheinung im Leiter oder dessen Umgebung, sondern nur Wärme hervorgebracht wird, so kann die entwickelte Wärmemenge unmittelbar als Maass der von diesen Kräften im Leiter geleisteten Arbeit angesehen werden. Die Grösse dieser Arbeit kann nach einem zuerst von Clausius angegebenen Verfahren ermittelt werden [1]).

Bewegt sich eine Quantität Electricität von der Grösse dq auf einer Bahn s, so findet man die elementare Arbeit, welche von der beschleunigenden Kraft auf dem Wegelemente ds geleistet wird, wenn man ds mit der Componente der beschleunigenden Kraft multiplicirt, welche in die bei ds an die Bahn der bewegten Electricitätsmenge gezogene Tangente fällt. Diese Projection der beschleunigenden Kraft ist:

$$- dq \cdot \frac{\partial V}{\partial s}.$$

---

[1]) Zuerst von Clausius veröffentlicht (1852) in der Abhandlung: Ueber die bei einem stationären electrischen Strome in dem Leiter gethane Arbeit und erzeugte Wärme. Poggendorff's Annalen Bd. 87, S. 415 in: Clausius, Die mechan. Wärmetheorie. 2. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn). Bd. 2, S. 131.

Die gesuchte elementare Arbeit beträgt demnach:

$$dL = - dq \cdot \frac{\partial V}{\partial s} \cdot ds \qquad 15)$$

Die einer endlichen Verschiebung der electrischen Quantität dq entsprechende Arbeit ist:

$$L = - dq \cdot \int_{s_0}^{s_1} \cdot \frac{\partial V}{\partial s} \cdot ds = - dq \,.\, (V_1 - V_0) \qquad 16)$$

Es ist bemerkenswerth, dass diese Arbeitsgrösse nur von den Werthen der Potentialfunction abhängig ist, welche am Anfange und Ende des von dq durchlaufenen Weges gelten.

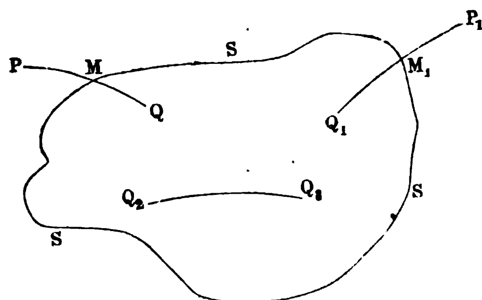
Vorstehender Ausdruck bleibt noch gültig, wenn man annimmt, dass nicht eine einzelne elementare Quantität Electricität den Weg $s_1 - s_0$ durchlaufen hat, sondern dass eine unendlich grosse Anzahl solcher Electricitätsmengen dq, also eine endliche Electricitätsmenge dies während der nämlichen Zeit gethan hat.

Berücksichtigt man, dass $V \,.\, dq$ das Potential der getrennten Electricität auf das Element dq ist, und dass daher der Ausdruck $-(V_1 - V_0) \,.\, dq$ die Abnahme dieses Potentiales auf dem Wege $s_1 - s_0$ darstellt und sich der Ausdruck nach dem eben Bemerkten auch auf eine endliche Electricitätsmenge ausdehnen lässt, so erhält man den von Clausius aufgestellten Satz [1]): Die bei einer Bewegung einer Electricitätsmenge von der im Leiter wirksamen Kraft gethane Arbeit ist gleich der bei der Bewegung eingetretenen Abnahme des Potentiales dieser Electricitätsmenge und der treibenden, getrennten Electricitäten auf einander.

Wir denken uns im Innern des Leiters eine beliebige geschlossene Oberfläche construirt und bestimmen die Arbeit, welche an den im Innern dieser Fläche sich bewegenden Electricitätsmengen von den auf diese wirkenden Kräften geleistet wird.

Bei der Bewegung der elementaren Electricitätsmengen, welche sich zu irgend einer Zeit im Innern der construirten Oberfläche befinden, können viele verschiedene Fälle vorkommen, die wichtigsten derselben sind folgende:

Fig. 40.



1. Der Anfangspunkt P (siehe Fig. 40) der Bewegung kann z. B. ausser-

1) Clausius, Mechanische Wärmetheorie. 2. Aufl. Bd. 2, S. 139.

halb, der Endpunkt Q innerhalb der Fläche liegen; alsdann braucht man nur den Theil der Arbeit in Betracht zu ziehen, welcher auf der Strecke MQ geleistet worden ist, wenn M der Punkt ist, in welchem die Bahn der bewegten elementaren Electricitätsmenge die Oberfläche schneidet. Ist V der Werth der Potentialfunction in M, und U der Werth in Q, so ist die von den beschleunigten Kräften an der bewegten Electricitätsmenge dq geleistete Arbeit (man sehe Gl. 16):

$$dL = (V - U) \, . \, dq.$$

2. Ferner kann auch der Anfangspunkt Q_1 der Bahn, auf welcher sich eine elementare Electricitätsmenge dq während des nämlichen betrachteten Zeitraumes bewegt, innerhalb der gezogenen Oberfläche und der Endpunkt P_1 dieses Weges ausserhalb der Fläche S liegen. Ist V_1 der Werth der Potentialfunction im Punkte M_1, in welchem die Bahn $Q_1 P_1$ die Oberfläche S schneidet, und U_1 der Werth, den die Potentialfunction in Q_1 besitzt, so ist nur die Arbeit:

$$(U_1 - V_1) \, . \, dq$$

für die vorliegende Aufgabe in Betracht zu ziehen.

3. Ferner kann auch der Fall eintreten, dass Anfangs- und Endpunkt Q_2 und Q_3 der Bahn einer Electricitätsmenge innerhalb der geschlossenen Fläche liegen. Alsdann muss die gesammte Arbeit der beschleunigenden Kräfte:

$$(U_2 - U_3) \, . \, dq$$

in Rechnung gezogen werden.

4. Ausser diesen drei Hauptfällen sind selbstverständlich noch eine grosse Anzahl anderer denkbar, nämlich solche, bei welchen die Bahncurven der bewegten Electricitätsmengen die Oberfläche S mehrere Male durchschneiden. Es ist jedoch leicht auch für diese in ganz gleicher Weise die entsprechenden Betrachtungen anzustellen.

Bildet man die Summe aller derartigen Arbeitsgrössen für alle Electricitätsmengen, welche sich während der Zeit, auf welche sich die Betrachtung erstreckt, innerhalb der geschlossenen Fläche bewegt haben, so findet man die gesuchte Arbeit.

Man kann diese Summe als die Differenz zweier Integrale auffassen. Den Minuend bildet ein Integral von der Form:

$$\pm \int V \, . \, dq,$$

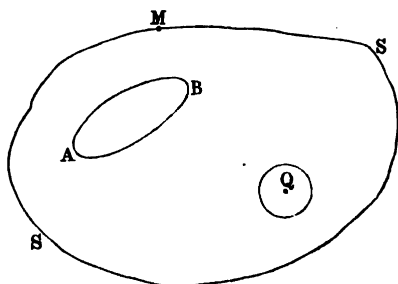
wobei das Pluszeichen sich auf die eintretenden und das Minuszeichen sich auf die austretenden Electricitätsmengen bezieht. Der Subtrahend ist ein ganz ähnlich gestaltetes Integral:

$$\pm \int U \, . \, dq.$$

Beide Integrale können ermittelt werden. Von dem zweiten kann nachgewiesen werden, dass es Null sein muss.

Denken wir uns im Innern der geschlossenen Oberfläche S einen beliebigen Raum AB (man sehe Fig. 41), so muss die algebraische Summe der in diesen Raum eintretenden und der aus demselben austretenden Electricitätsmengen Null sein; denn im stationären Zustande darf keine Anhäufung freier Electricität in einem derartigen Raume stattfinden. Dies muss auch gültig bleiben, wenn man um einen Punkt Q einen kleinen Raum abgrenzt, den man so klein wählt, dass die Potentialfunction innerhalb dieses Raumes merklich den constanten Werth U_Q besitzt.

Fig. 41.



Alsdann hat man unter dem Integralzeichen Ausdrücke von der Form:

$$U_Q \,.\, \Sigma\, dq - U_Q \,.\, \Sigma\, dq'$$

und diese müssen, da jeder selbst Null ist, auch selbst wieder eine Summe von der Grösse Null geben. Jedes Element des zu ermittelnden Integrales ist eine unendlich kleine Grösse dritter Ordnung, und man vernachlässigt bei der Betrachtung, welche wir soeben anstellten, nur Grössen, welche unendlich klein von der vierten Ordnung sind. Daraus aber folgt, dass:

$$\pm \int U \,.\, dq = 0$$

ist.

Um das erste Integral zu finden, denken wir uns um jeden Punkt M der Oberfläche eine geschlossene Curve gezeichnet, welche ein Flächenelement $d\omega$ einschliesst. Dieses Flächenelement rechnet man mit positivem Vorzeichen für solche Electricitätsmengen, welche in den von der Fläche eingeschlossenen Raum eintreten; man führt das Flächenelement $d\omega$ mit dem negativen Vorzeichen ein, wenn es sich um austretende electrische Quantitäten handelt. Bezeichnet i_1 die Electricitätsmenge, welche in der Zeiteinheit durch die Oberflächeneinheit hindurchgeht, so ist das gesuchte Integral:

$$L = \int V \,.\, i_1 \,.\, d\omega$$

und dies ist die in der Zeiteinheit geleistete Arbeit, wenn der Zustand des Systemes stationär geworden ist.

Man kann diesem Integrale noch eine andere Form geben, wenn

man unter $\frac{\partial V}{\partial N}$ den Differentialquotienten der Potentialfunction nach der auf der Oberfläche in M gezogenen Normalen bezeichnet und diese Normale positiv rechnet, sofern sie nach dem Innern der geschlossenen Fläche gerichtet ist. Alsdann erhält man für die Electricitätsmenge i_1, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer in M construirten Tangentialebene hindurchgeht, den Ausdruck:

$$i_1 = -\varkappa \cdot \frac{\partial V}{\partial N}.$$

Dies muss man in obigem Integral für i_1 einsetzen und erhält schliesslich für die gesuchte Arbeitsgrösse den Werth:

$$L = -\varkappa \cdot \int V \cdot \frac{\partial V}{\partial N} \cdot d\omega \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 17)$$

Dies ist die gesammte Arbeit, welche die im Innern der geschlossenen Fläche wirksamen Kräfte leisten, sofern diese Kräfte in dem geschlossenen Raume weder chemische, noch mechanische, noch Inductionswirkungen hervorbringen, und wenn in der geschlossenen Fläche keinerlei electromotorische Kraft thätig ist. Diese Arbeit wäre demnach auch gleich der Zunahme der lebendigen Kraft sämmtlicher im Innern des Raumes bewegten Electricitätsmengen. Da man aber mit Rücksicht auf unsere Grundannahmen, auf welche sich die Kirchhoff'sche Ableitung des Ohm'schen Gesetzes stützt (man sehe diesen Abschnitt C, 1, S. 594), die Massen und damit auch die lebendigen Kräfte der bewegten Electricitätsmengen vernachlässigen muss, so kann diese Zunahme der lebendigen Kraft nichts anderes sein, als eine Zunahme der lebendigen Kräfte der materiellen Bestandtheile der im Innern der Fläche befindlichen Substanz des Leiters, d. h. es muss die gefundene Arbeit äquivalent der in der geschlossenen Fläche entwickelten Wärmemenge sein. Bezeichnet man diese Wärmemenge mit Q und das mechanische Aequivalent der Wärme mit J, so ergiebt sich somit:

$$-\varkappa \, . \int V \cdot \frac{\partial V}{\partial N} \cdot d\omega = J \, . \, Q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 18)$$

Diese Gleichung gilt ganz allgemein für jeden homogenen Leiter. Sie gilt sogar nicht ausschliesslich nur für metallische Leiter, sondern auch für diejenigen Theile electrolytischer Leiter, in welchen sich nicht die durch die Electrolyse freigewordenen Molecüle wieder mit der Substanz der Electrode verbinden.

Ist der bei vorstehender Ableitung in Betracht gezogene Theil des Leiters durch die äussere Oberfläche des Leiters und zwei ebene oder krumme Querschnitte desselben begrenzt, so ist bekanntlich (man sehe S. 597, Zeile 27 v. o.) für die gesammte äussere Oberfläche des Leiters:

$$\frac{\partial V}{\partial N} = 0,$$

der auf die äussere Begrenzungsfläche des Leiters bezügliche Theil des Oberflächenintegrales ist somit Null und man hat alsdann nur nöthig, die Integration über die beiden begrenzenden Querschnitte des Leiters auszudehnen. Ist der Leiter ausserdem sehr nahe cylindrisch, und sind die begrenzenden Querschnitte zur Axe normale, ebene Schnitte, so kann man ohne merklichen Fehler i und V in der ganzen Ausdehnung jedes der beiden Querschnitte constant voraussetzen. Alsdann giebt das Integral $V . \int i . d\omega$ für den ersten Querschnitt:

$$V_0 . \int i_1 . d\omega$$

und für den zweiten Querschnitt, für welchen das Integral das entgegengesetzte Vorzeichen erhalten muss:

$$- V_1 . \int i_1 . d\omega.$$

Demnach ist die gesammte Arbeit, welche an den Electricitätsmengen geleistet wird, die sich im Leiter zwischen beiden Querschnitten bewegen:

$$L = (V_0 - V_1) . \int i_1 . d\omega.$$

Das Integral $\int i_1 . d\omega$ ist eben die in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt hindurchströmende Electricitätsmenge, also die Grösse, welche wir als Stromintensität bezeichnet haben. Bezeichnet man die Stromintensität mit i, setzt also:

$$i = \int i_1 . d\omega,$$

so erhält man:

$$L = i . (V_0 - V_1)$$

oder:

$$L = - i . (V_1 - V_0)$$

als schliesslichen Ausdruck für die Arbeit der Kräfte. Die Formel 18) schreibt sich mit Rücksicht darauf:

$$J . Q = - i . (V_1 - V_0) \quad \ldots\ldots \quad 19)$$

Wir fanden nun früher (Gl. 14), dass im Falle eines sehr dünnen electrischen Leiters:

$$i = - \frac{V_1 - V_0}{\lambda}$$

ist; wenn man dies einführt, findet man:

$$Q . J = i^2 . \lambda$$

oder:

$$Q = \frac{i^2 . \lambda}{J} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 20)$$

Dies aber ist das Joule'sche Gesetz, welches schon lange auf experimentellem Wege gefunden war, ehe es gelang, dasselbe als eine nothwendige Folge der Theorie nachzuweisen.

5. Experimentelle Bestätigungen des Joule'schen Gesetzes.

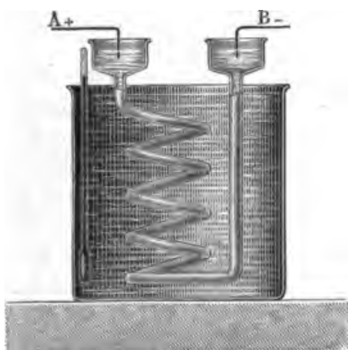
Die Thatsache, dass sich vom Strome durchflossene Leiter erwärmen, ist schon von Volta bemerkt worden; die Gesetze jedoch, nach welchen sich die Erscheinung richtet, sind bis zu Joule's Arbeiten unbekannt geblieben. In der Zwischenzeit ist nur eine Beobachtung von Wollaston zu erwähnen, welche deutlich die Abhängigkeit der Erwärmung von der Stromstärke und von der Grösse des Widerstandes des Leiters zeigte.

Wollaston verband die beiden Pole eines Elementes mit grosser Oberfläche durch einen dicken Draht, der an einen dünnen Draht von derselben Substanz gelöthet war. Als er das Plattenpaar in angesäuertes Wasser eintauchte, wurde der dünne Draht glühend, während sich die Temperatur des dicken Drahtes kaum merklich erhöhte.

Bekanntlich kann man denselben Versuch auch mit Drähten anstellen, welche aus verschiedenen Metallen gefertigt sind. Sehr geeignet sind Platin- und Silberdrähte, welche man hinter einander verbunden hat. Lässt man einen genügend starken Strom durch einen derartigen Leiter hindurchgehen, so glühen nur die Platindrähte und die Silbertheile des Leiters bleiben dunkel, auch wenn beide gleichen Querschnitt haben.

Die ersten Versuche Joule's waren, obgleich sie ihn auf die nach ihm benannte Gesetzmässigkeit führten, nicht sonderlich genau. Er wickelte einen Draht um das Gefäss eines empfindlichen Thermometers und rührte mit diesem, während der Strom durch den Draht floss, die Flüssigkeit eines Calorimeters um.

Fig. 42.



Beistehende Abbildung (Fig. 42) zeigt die Einrichtung des von ihm angewendeten Apparates in der Form, wie er ihn benutzte, um die Erwärmung flüssiger Leiter nachzuweisen[1]). Die Enden A und B des Leiters befanden sich ausserhalb der Flüssigkeit, um die Störungen fern zu halten, welche die Vorgänge an den Zuleitungsdrähten bewirkten. Aus den Temperaturänderungen des Calorimeters

[1]) Man sehe: Philosophical Magazine (1841), 3. Serie. Bd. 19, S. 260 und (1852), 4. Serie. Bd. 3, S. 486.

schloss er auf die entwickelte Wärmemenge; die Stromstärke beobachtete er an einer Tangentenboussole, welche in den Stromkreis eingeschaltet war.

Die Beobachtungen, welche Joule auf diese Weise anstellte, führten ihn dazu, das Gesetz aufzustellen: Die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge ist proportional dem Quadrate der Stromintensität und dem Widerstande des Drahtes.

Da Joule die Abkühlung des Calorimeters nicht vollkommen berücksichtigt hatte, konnten gegen die strenge Gültigkeit des von ihm aufgestellten Gesetzes noch Einwendungen erhoben werden. Etwas genauer sind die Messungen, durch welche E. Becquerel [1]) (der Aeltere) wenig später (1843) die Richtigkeit des Joule'schen Gesetzes constatirt hat. Der Draht, dessen Wärmeabgabe bestimmt werden sollte, war, ähnlich wie dies früher auch schon Joule gethan hatte, um einen spiralig gebogenen Glasstab in einer Schraubenlinie aufgewunden und in ein dünnwandiges kleines Kupfercalorimeter (Würfel von 2,5 cm Seite) eingesenkt, welches mit Wasser gefüllt war. Durch zwei stärkere Drähte waren die Enden des Versuchsdrahtes mit einer Batterie und einem Knallgasvoltameter verbunden.

Man setzte, während man die Stromstärke constant erhielt, den Versuch so lange fort, bis die an einem eingebrachten Thermometer abgelesene Temperatur des Calorimeters constant geworden war. Alsdann verlor das Calorimeter durch Abkühlung in jeder Zeiteinheit eben so viel Wärme, als der vom Strom durchflossene Draht ihm Wärme mittheilte. — Die Anzahl der Wärmeeinheiten, welche in jeder Secunde abgegeben wurden, konnte aus dem Wasserwerthe des Calorimeters sammt Zubehör und aus der Zeit berechnet werden, welche das Calorimeter brauchte, um sich von einer gegebenen Temperatur an um eine bestimmte Anzahl Grade abzukühlen.

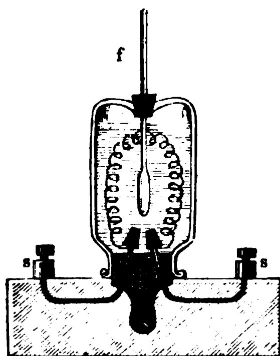
Seine Resultate stimmen mit dem Joule'schen Gesetze bis auf wenige Procente gut überein. Er fand, dass durch einen Strom in der Zeit, während der im Voltameter 1 cbcm Knallgas entwickelt wird, in einem Platindrahte von 1 m Länge und 0,001 m Durchmesser eine Wärmemenge von 0,0000197 Calorien entbunden wird.

Eine anderweite höchst beachtenswerthe Bestätigung des Joule'schen Gesetzes bieten die Versuche von Lenz [2]). Das Calorimeter desselben besteht aus einer verkehrt aufgestellten Glasflasche (man sehe Fig. 43), in welches ein Thermometer f von oben durch eine eingebohrte Oeffnung eintaucht. Unten ist die Mündung der Flasche durch einen aus isolirender Substanz hergestellten Pfropfen B geschlossen. Durch letzteren gehen zwei starke Metalldrähte; diese sind aussen mit Klemmschrauben s, s versehen, zwischen den inneren Enden derselben befindet sich

1) E. Becquerel, Ann. de Chem. et de Phys. 3. Serie. Bd. 9 (1843), S. 21.
2) Lenz (1844). Ueber die Gesetze der Wärmeentwickelung durch den galvanischen Strom. Poggend. Ann. Bd. 61, S. 18 bis 49.

ein langer dünner, spiralförmig gewundener Draht. Die beiden Klemmschrauben *s* und *s* werden mit den Polen einer galvanischen Kette in Verbindung gesetzt. Der innere Hohlraum des Glases ist mit Alkohol gefüllt. Man kühlt nun zunächst das Wasser um θ Grad unter die Temperatur der Umgebung ab, so dass $t - \theta$ die Anfangstemperatur des Calorimeters ist. Man lässt hierauf den Strom hindurchgehen und beobachtet, während man den Apparat beständig schüttelt, die Zunahme der Temperatur am Thermometer *f*. Man unterbricht den Strom, so wie die Temperatur des Wassers $t + \theta$ geworden ist.

Fig. 43.



Lenz glaubte auf diese Weise eine besondere Temperaturcorrection seiner Beobachtungen entbehren zu können und stützte sich dabei auf folgende Betrachtung.

Um das Calorimeter von der Temperatur t auf die Temperatur $t + \theta$ zu erwärmen, gehört eben so viel Zeit, τ Secunden, als erforderlich ist, um dasselbe von $t - \theta$ auf t zu erwärmen. Man bestimmte die Zeiten, zu welchen man am Thermometer die Temperaturen $t - \theta'$, $t - \theta''$, ... $t + \theta'$, $t + \theta''$, ... ablas und bezeichnete die Anzahl Secunden, welche zwischen den Ablesungen $\tau - \theta'$ und $\tau + \theta'$ verflossen sind, mit $2\tau'$, die folgende mit $2\tau''$ u. s. f. Vollzieht sich die Erwärmung mit gleichförmiger Geschwindigkeit, so kann man die Giltigkeit des Rumford'schen Principes voraussetzen, und zwar wird dieses Princip nicht nur für den Zeitraum 2τ, sondern ebenso gut für $2\tau'$, $2\tau''$ u. s. f. gelten. Bezeichnet m den Wasserwerth des Calorimeters und seines gesammten Zubehörs, so misst das Product $2m\theta$ ohne Correction die Wärmemenge, welche der Draht während der Dauer des Versuches in 2τ Secunden entwickelt hat. Ebenso repräsentirt $2m\theta'$ die während der Zeit $2\tau'$ entwickelte Wärmemenge u. s. f.

Demnach ist jeder Ausdruck von der Form: $\frac{m \,.\, \theta}{\tau}$, $\frac{m \,.\, \theta'}{\tau'}$, $\frac{m \,.\, \theta''}{\tau''}$, ... ein Werth für die in der Zeiteinheit entwickelte Anzahl von Wärmeeinheiten. Diese Quotienten wurden in der That gleich gross beobachtet, wenn man das Gefäss vor jeder einzelnen Ablesung gehörig umgeschüttelt hatte.

Da sich zeigte, dass man die Leitungsfähigkeit des Wassers gegenüber der des Drahtes nicht vollständig vernachlässigen könne, so füllte Lenz sein Calorimeter mit dem noch schlechter leitenden absoluten Alkohol und nicht, wie die früheren Beobachter, mit Wasser. Als Einheit der Stromintensität diente ihm ein Strom, welcher in einer Stunde 41,16 cbcm Knallgas gab; als Widerstandseinheit diente der Widerstand eines Kupfer-

-drahtes von 194,79 cm Länge und 0,0840 cm Durchmesser bei 19° C. Die Zeit t, welche erforderlich ist, um die Temperatur des Calorimeters um einen Grad zu erwärmen, ist der in der Zeiteinheit entwickelten Wärmemenge Q umgekehrt proportional.

Da nach dem Joule'schen Gesetze (Gl. 20) die Wärmemenge Q proportional dem Leitungswiderstande λ des Drahtes und proportional dem Quadrate der Stromintensität ist, so muss

$$t \,.\, i^2 \,.\, \lambda = const.$$

sein. In wie weit diese Beziehung durch das Experiment bestätigt wird, zeigt nachstehende Tabelle:

Substanz des Drahtes	Stromintensität i	Leitungswiderstand λ	Anzahl Minuten, die eine Erwärmung um 1° beansprucht, t	Product: $t.i^2.\lambda = const.$	Mittel	Abweichung
Neusilber I. Sorte	10,1	35,2	1,35	4840	4700	+ 140
	15,4	35,2	0,57	4740		+ 40
	15,4	36,7	0,53	4610		— 90
	20,9	35,3	0,30	4620		— 80
Neusilber II. Sorte	15,4	22,1	0,92	4820	4620	+ 200
	20,9	22,0	0,48	4610		— 10
	20,9	22,6	0,46	4510		— 110
	26,7	22,2	0,29	4560		— 60
Neusilber III. Sorte	26,7	16,8	0,38	4590		—
Platin	20,8	19,0	0,55	4590	4520	+ 70
	26,7	19,2	0,32	4450		— 70
Eisen	33,1	9,4	0,44	4480		—
Kupfer	26,7	5,2	1,30	4840	476	+ 80
	33,1	5,2	0,84	4770		+ 10
	40,1	5,2	0,58	4850		+ 90
	40,1	5,4	0,54	4690		— 70
	48,1	5,3	0,38	4660		— 100

Die Constanz der Producte $t \,.\, i^2 \,.\, \lambda$ ist, wie man aus den Result der Lenz'schen Versuche erkennt, keine absolute. Bei grösseren Str intensitäten fällt das Product $t \,.\, i^2 \,.\, \lambda$ meist etwas kleiner, die pro cunde entwickelte Wärmemenge also etwas grösser aus, als anscheine die Joule'sche Formel fordert. Diese Abweichung hat jedoch ihre l sache nicht in einer Ungenauigkeit des Joule'schen Gesetzes, sond

Inhaltsübersicht
der
zweiten Lieferung des zweiten Bandes.

HANDBUCH

DER

MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE.

VON

Dr. RICHARD RÜHLMANN,
Professor am Königl. Gymnasium zu Chemnitz.



MIT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

ZWEITER BAND.

DRITTE LIEFERUNG.
(Schluss des II. Bandes.)

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1885.

ANKÜNDIGUNG.

Das vorliegende Handbuch hat die Aufgabe, sowohl die experimentellen und theoretischen Grundlagen der mechanischen Wärmetheorie, als auch die Anwendung der Gleichungen und Sätze derselben in der eigentlichen Wärmelehre und in den übrigen Theilen der exacten Naturwissenschaft in möglichster Vollständigkeit einheitlich darzustellen. Nur die Anwendungen auf rein technische Aufgaben und auf die Probleme der Physiologie sind ausgeschlossen worden; die ersteren, weil dieses Gebiet in den trefflichen Werken von Zeuner und Grashof bereits in mustergültiger Weise behandelt worden ist; die letzteren, weil dieser Abschnitt dem Physiker überhaupt ferner liegt.

Im Anschluss an die Behandlung des eigentlichen Inhaltes der mechanischen Wärmetheorie ist eine kurz gefasste Geschichte dieser Disciplin von ihren ersten Anfängen bis auf die heutige Zeit hinzugefügt. Diese historische Darstellung hat auch Gelegenheit geboten, auf diejenigen Ergänzungen hinzuweisen, welche durch Arbeiten nothwendig geworden sind, welche seit der Veröffentlichung der ersten Lieferungen dieses Buches erschienen sind.

Durch Berücksichtigung der wichtigsten Arbeiten des In- und Auslandes ist eine thunlichste Vollständigkeit angestrebt worden. Das Buch soll jedoch das Studium der Originalarbeiten nicht überflüssig machen, vielmehr deren Stellung im Gesammtorganismus der Wissenschaft zeigen und ihre Resultate kritisch gesichtet und nach zusammenfassenden Gesichtspunkten geordnet zur Darstellung bringen.

Das Buch soll dem lehrenden und forschenden Fachmanne als Handbuch, den Studirenden der exacten Naturwissenschaften als Lehrbuch dienen.

Die Darstellung ist so gewählt, dass auch weniger Geübte, wenn dieselben nur einen Cursus der Differential- und Integralrechnung und die Einleitung in die höhere Mechanik, sowie Experimental-Physik und -Chemie gehört haben, den Auseinandersetzungen zu folgen im Stande sein werden. Solche, welche eingehende Specialstudien vornehmen wollen, finden zusammengestellt, was bereits geleistet worden ist, und an welche Quellen sie sich für weitere Auskünfte zu wenden haben.

Diese letztere Lieferung im Besonderen, mit welcher das Werk seinen Abschluss erreicht hat, bringt die Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie auf die galvanischen und elektrochemischen Processe, auf die mit den Inductionsvorgängen zusammenhängenden Erscheinungen und auf die Thermoelektricität. Ein weiterer Abschnitt beschäftigt sich hierauf mit den Anwendungen auf Probleme der Meteorologie und Astronomie. Der letzte Theil ist, wie bereits erwähnt, der Geschichte der behandelten Disciplin gewidmet und dürfte wohl den ersten Versuch enthalten, die Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie von den ersten Anfängen an bis auf die heutige Zeit in zusammenhängender Weise zur Darstellung zu bringen. Ein möglichst umfängliches Sach- und Namenregister, welches sich auf beide Bände erstreckt, soll es ermöglichen, das Buch auch als Nachschlagewerk für die Erledigung einzelner Fragen zu verwenden, während die systematischen Inhaltsverzeichnisse am Anfange jeden Bandes mittheilen, welche Capitel behandelt worden sind, und nach welchen Gesichtspunkten das Material eingetheilt worden ist.

vielmehr [1]) darin, dass mit zunehmender Erwärmung der Widerstand λ eines Drahtes zunimmt. Bei stärkeren Stromintensitäten nimmt die Temperatur eines Drahtes, damit sein Widerstand und ebenso die in gleichen Zeiten entwickelte Wärmemenge zu.

Ein anderes von Poggendorff [2]) herrührendes Verfahren besitzt den grossen Vorzug, dass es gestattet, den Einfluss der Abkühlung vollkommen zu eliminiren, ohne dass man nöthig hat, zu der Compensationsmethode zu greifen.

Der Apparat Poggendorff [2]) besteht aus einer Art von Thermometer, dessen Gefäss, ein Glasfläschchen, von zwei starken Silberdrähten durchbohrt wird, welche innen und aussen Klemmschrauben tragen. Zwischen den inneren Klemmschrauben wird der Draht ausgespannt, dessen Erwärmung beobachtet werden soll. In den Hals der Flasche wird, nachdem das Gefäss vollständig mit Alkohol gefüllt worden ist, ein Kork gepresst, welcher von einem Thermometerrohre durchbohrt wird.

Ist die Temperaturzunahme, welche der Draht durch den Strom erfährt, so gering, dass man die Aenderung des electrischen Leitungsvermögens desselben mit der Temperatur vernachlässigen kann, so ist die entwickelte Wärmemenge und gleichzeitig auch das Aufsteigen des Alkohols im Thermometerrohre der Zeit proportional. Ist Q die in der Zeiteinheit entbundene Anzahl Calorien, so wird in der Zeit dt die Wärmemenge $Q \, . \, dt$ entwickelt. Ist nun θ die Anzahl Grade, um welche die Temperatur des Calorimeters höher ist, als die der umgebenden Luft, so wird in der Zeit dt eine Wärmemenge: $\varkappa \, . \, \theta \, . \, dt$ nach aussen abgegeben. Ist nun M der Wasserwerth des Calorimeters sammt seinem ganzen Inhalte an Metall und Flüssigkeit, so besteht die Gleichung:

$$(Q - \varkappa \, . \, \theta) \, . \, dt = M \, . \, d\theta \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 21)$$

Dividirt man beiderseitig durch M und setzt abkürzungsweise:

$$\frac{Q}{M} = h \quad \frac{\varkappa}{M} = m,$$

so erhält man, wenn die Variabeln getrennt werden:

$$dt = \frac{d\theta}{h - m \, . \, \theta}.$$

Durch Integration findet man, da h und m Constanten sind:

$$t = - \frac{1}{m} \cdot lognat \, (h - m \, . \, \theta) + const.$$

Bezeichnen nun θ_0, θ_1, θ_2 die Temperaturüberschüsse des Calorimeters über die Umgebung zu den Zeitmomenten 0, τ, $2\,\tau$, so erhält man:

---

[1]) Man sehe die hierauf bezüglichen Versuche von Romney Robison, Transact. of the Irish Academ. Bd. XXII, S. 3, auch Wiedemann, Galvanismus, Bd. 1, S. 893.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 73 (1848) S. 366.

$$\tau = \frac{1}{m} \, . \, lognat \, \frac{h - m \, . \, \theta_0}{h - m \, . \, \theta_1}$$

$$2\,\tau = \frac{1}{m} \, . \, lognat \, \frac{h - m \, . \, \theta_0}{h - m \, . \, \theta_2}$$

Hieraus folgt, wenn man τ eliminirt:

$$\frac{2}{m} \, . \, lognat \, \frac{h - m \, . \, \theta_0}{h - m \, . \, \theta_1} = \frac{1}{m} \, . \, lognat \, \frac{h - m \, . \, \theta_0}{h - m \, . \, \theta_2}.$$

Geht man nunmehr auf die Logarithmanden zurück, so erhält man:

$$\frac{h - m \, . \, \theta_0}{h - m \, . \, \theta_2} = \left(\frac{h - m \, . \, \theta_0}{h - m \, . \, \theta_1}\right)^2$$

und hieraus:

$$h = m \cdot \frac{\theta_0 \, . \, \theta_2 - \theta_1^2}{\theta_0 + \theta_2 - 2\,\theta_1} \quad \ldots\ldots \quad 22)$$

Sofern man bei einem zweiten Versuche mit einer anderen Stromstärke oder mit einem zweiten Drahte experimentirt, findet man die entsprechende Gleichung:

$$h' = m \cdot \frac{\theta'_0 \, . \, \theta'_2 - \theta'^2_1}{\theta'_0 + \theta'_2 - 2\,\theta'_1}.$$

Der Quotient beider Gleichungen giebt unmittelbar $\frac{h}{h'}$, unabhängig von der Grösse m, von welcher die Abkühlung des Apparates abhängt. h war aber $\frac{Q}{M}$ und h' ist $\frac{Q'}{M'}$, wobei Q und Q' die in beiden Versuchen in der Zeiteinheit entwickelten Wärmemengen sind. M und M', die Wasserwerthe des Calorimeters, sind, sofern es sich um Versuche mit demselben Drahte handelt, absolut identisch, und dieselben werden, selbst wenn man verschiedene Drähte verwendet, kaum merklich verschieden sein. Jedenfalls aber gestattet der Quotient $\frac{h}{h'}$ leicht das Verhältniss $\frac{Q}{Q'}$ zu bestimmen und auf diese Weise die Giltigkeit des Joule'schen Gesetzes zu verificiren. Die Grössen Q und Q' sind unmittelbar proportional dem Producte $i^2 \, . \, \lambda$.

Wir brauchen kaum besonders zu erwähnen, dass auch das Favre-Silbermann'sche Quecksilberthermometer [1]) und das Bunsen'sche Eiscalorimeter [2]) leicht zu Bestätigungen des Joule'schen Gesetzes verwendet werden können. Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche dürften jedoch vollständig ausreichen, um die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung zu constatiren.

---

[1]) Man sehe dessen Abbildung, Beschreibung und Theorie; dieses Buch Bd. 2, II, B. 2, S. 279 bis 281. — [2]) Auf Verwendung des älteren Eiscalorimeters beruhen z. B. die hierher gehörigen Versuche von Botto, Archives de l'Electr. Bd. 5. (1845.)

6. Einige weitere Consequenzen des Joule'schen Gesetzes.

Ist der Leiter, welcher vom galvanischen Strome durchflossen wird, nicht ein sehr dünner Cylinder, sondern beliebig gestaltet, so kann man mit Hülfe des Joule'schen Gesetzes und den allgemeinen Sätzen über die Bewegung der Electricität die Grösse der entwickelten Wärmemenge bestimmen. Man denkt sich zu dem Zwecke den Leiter durch unendlich benachbarte Niveauflächen in Schichten, und diese durch die Bahnen, in welchen sich die electrischen Theilchen bewegen, durch die Kraftlinien oder Stromfäden, welche um jedes Flächenelement gezogen werden, in unendlich kleine prismatische Canäle zerlegt.

Diese Prismen haben alsdann zwei Elemente zweier Niveauflächen als Basen; die Kanten der Prismen sind auf diesen Grundflächen normal. Der Widerstand λ jedes dieser Prismen berechnet sich dann als Function der Leitungsfähigkeit $\varkappa$, welche der Leiter im Punkte x, y, z besitzt und seiner Länge. In einem solchen elementaren Prisma ist die Stromintensität i entweder unmittelbar bekannt oder kann berechnet werden. Multiplicirt man nun deren Quadrate i^2 mit dem Widerstande λ des Prismas und dividirt dieses Product durch das mechanische Aequivalent der Wärme J, so erhält man die in diesem Volumenelemente des Leiters entwickelte elementare Wärmemenge. Durch eine Integration, welche sich über das ganze Volumen des Leiters erstreckt, erhält man alsdann die überhaupt entwickelte Wärmemenge.

Einige Experimente sind besonders geeignet den doppelten Einfluss der Stromintensität und des Widerstandes im Leiterkreise überzeugend darzuthun.

Schaltet man einen dicken Silberdraht und einen dünnen Platindraht derart in den Stromkreis einer galvanischen Batterie von grosser Oberfläche ein, dass der Strom erst den einen und dann den anderen Draht durchfliessen muss, so wird, sofern der Strom genügend stark ist, der Platindraht glühend, während sich der Silberdraht kaum merklich erwärmt. Bildet man dagegen aus beiden Drähten einen verzweigten Leiter und schaltet diesen in den Stromkreis derselben Batterie derart ein, dass der Strom beide Drähte gleichzeitig durchfliesst, so bleibt der Platindraht kalt, während sich der Silberdraht merklich erwärmt. Der Grund dieser Erscheinung ist an der Hand des Joule'schen Gesetzes leicht zu erkennen. Im ersten Falle durchfliesst der Strom beide Drähte mit gleicher Intensität, und deshalb erwärmt sich der Draht mit dem grösseren Widerstande um so mehr, je grösser das Verhältniss dieser Widerstände ist. Im zweiten Falle ist die Stromintensität an sich beträchtlicher, der Strom fliesst jedoch vorzugsweise durch den Silberdraht und nur ein

kleiner Theil desselben durch den Platindraht, so dass im zweiten Falle die Erwärmung des Silberdrahtes merklich, die des Platindrahtes jedoch gering ist.

Die Temperaturerhöhung, welche ein vom Strome durchflossener Leiter erfährt, ist, ausser von der in demselben entbundenen Wärmemenge, welche proportional $i^2 . \lambda$ ist, auch abhängig von der specifischen Wärme des Drahtes und von dem Grade der Abkühlung, die er durch seine Umgebung erfährt. In einem durchaus gleichartig beschaffenen, vom Strome durchflossenen Drahte ist daher die Temperatur in gehöriger Entfernung von den Enden allerorts gleich und daher ist, sofern die Stromstärke ungeändert bleibt, die entwickelte Wärmemenge proportional der Länge des Drahtes.

Bei beträchtlichen Temperaturerhöhungen findet gleichzeitig eine merkliche Aenderung des electrischen Leitungsvermögens statt, und diese erklärt folgende Versuche.

Davy [1]) liess den Strom einer Batterie durch einen Platindraht hindurchgehen, von dem ein Theil in eine Spirale gewunden war. Bei geeigneter Stromstärke wurde der Draht in seiner ganzen Ausdehnung dunkel rothglühend. Wenn man nunmehr den spiralig gewundenen grösseren Theil des Drahtes mit Eis umgab, so wurde der nicht vom Eis berührte Theil hellroth glühend, gerade so, als ob die im nunmehr abgekühlten Theile entwickelte Wärme auf den nicht abgekühlten übertragen worden wäre. Durch die Abkühlung des längeren, abgekühlten Theiles vermehrt man die Leitungsfähigkeit desselben, dadurch nimmt die Stromintensität im ganzen Drahte zu, und die im nicht abgekühlten Theile des Leiters entwickelte Wärme wächst. — Wenn man umgekehrt den spiralig gewundenen Theil des Leiters durch eine Flamme besonders erwärmt, vermindert sich die Temperatur im nicht erwärmten Theile des Leiters aus nunmehr leicht begreiflichen Ursachen.

7. Die Erklärung des Grove'schen Versuches durch Clausius.

Auch ein eigenthümlicher Versuch, welcher zuerst von Grove [2]) angestellt worden ist, kann durch Betrachtungen, welche den vorigen ganz analog sind, vollständig erklärt werden.

Zwei vollkommen congruente spiralförmig gewundene Platindrähte waren jeder in die Mitte eines geschlossenen Glasrohres eingebracht und wurden von demselben Strome durchflossen. Das eine dieser Glasrohre war mit Luft, das andere mit Wasserstoff gefüllt. Wenn der Strom

---

[1]) Davy, Phil. Transact. (1821), Bd. 1, S. 7. Gilbert's Annalen Bd. 71, S. 259.

[2]) Grove, Philos. Magaz. Ser. 3, Bd. 27, S. 445 (1845), und Bd. 35, S. 114 (1849), auch Pogg. Ann. Bd. 78, S. 366.

geschlossen ist, kann man durch ein Thermoelement leicht constatiren, dass im Wasserstoff der Draht sich weniger erwärmt, als in der Luft. Grove glaubte anfänglich, dass die Ursache dieser Erscheinung lediglich darin zu suchen sei, dass der Wasserstoff als besserer Wärmeleiter dem Drahte die Wärme rascher und vollkommener entführe, als die Luft. Nachdem er jedoch jede der beiden Röhren in ein besonderes Calorimeter G und G' eingelegt hatte (man sehe Fig. 45), überraschte es ihn, als er bemerkte,

Fig. 45.



dass in dem Calorimeter, welches die mit Wasserstoff gefüllte Röhre enthielt, weniger Wärme entwickelt worden war, als in dem anderen Calorimeter.

Clausius [1]) hat die vollständige, zureichende Erklärung dieser Thatsache gegeben. In Folge des stärkeren Abkühlungsvermögens des Wasserstoffes erwärmt sich der in diesem Gase befindliche Draht weniger stark, als der andere. Die Leitungsfähigkeit dieses Drahtes nimmt, da seine Temperatur sich weniger erhöht, nur um wenig ab, hingegen hat sich der Widerstand des in der Luft befindlichen Drahtes, welcher stärker erhitzt wird, erheblich vergrössert, und die dort entwickelte Wärmemenge ist daher nach dem Joule'schen Gesetze grösser, als in dem von Wasserstoff umgebenen Drahte.

Auch eine Berechnung, die Clausius für den Fall anstellte, dass die Temperatur des in Luft befindlichen Drahtes 300° sei, stimmt mit den Grove'schen Beobachtungen nahe überein. Eine vollkommene Uebereinstimmung ist nicht zu erwarten. Der in Luft befindliche Draht glühte bei Grove's Versuch, und für so hohe Temperaturen kann weder die Gültigkeit des von Dulong und Petit aufgestellten Gesetzes über die Wärmemenge, welche ein erwärmter Draht theils durch Wärmestrahlung, theils durch Wärmeconvection und Wärmeleitung in der Zeiteinheit verliert, noch die der empirischen Formel, welche die elektrische Leitungsfähigkeit des Metalles als Function der Temperatur darstellt, vorausgesetzt werden [2]).

---

[1]) Clausius, Pogg. Ann. 87 (1852) S. 501, auch in dessen Mechan. Wärmetheorie, 2. Aufl. Bd. 2, S. 144.

[2]) Clausius glaubte auf Grund der Versuche von Arndtsen (Pogg. Ann. Bd. 104, S. 1) annehmen zu dürfen, dass die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle proportio-

8. Die Bestimmung der Stromintensität und des Widerstandes in absoluten Einheiten.

Der Vergleich der Ergebnisse der Theorie mit den Resultaten der Versuche ist jedoch mit dem Nachweis der Proportionalität der Joule'schen Formel noch nicht erschöpft.

Bekanntlich ist die Proportionalitätsconstante dieser Formel:

$$Q = \frac{1}{J} \cdot i^2 . \lambda,$$

die Grösse $\frac{1}{J}$, der reciproke Werth des mechanischen Aequivalentes der Wärme. Misst man die Wärmemenge Q calorimetrisch und bestimmt man die Grössen i und λ in entsprechenden Einheiten, so gelangt man auf diese Weise zu einer neuen Bestimmung des Werthes J, des mechanischen Wärmeäquivalentes, welche principiell von den früher beschriebenen Methoden (man sehe Bd. 1, II, A, S. 185 u. s. f. II. B, S. 200 u. s. f. II, C S. 218 u. s. f. III, A, S. 235, V, A, S. 558) verschieden ist und gerade deshalb ein besonderes Interesse darbietet.

Eine derartige Bestimmung hat thatsächlich von Quintus Icilius mit grosser Sorgfalt durchgeführt. Ehe wir jedoch zur Beschreibung dieser Versuche übergehen können, müssen die Grössen i und λ in Einheiten ausgedrückt werden, welche einen unmittelbaren Vergleich ermöglichen.

Die Stromintensität i haben wir als die algebraische Summe der Electricitätsmengen definirt, welche in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt des Leiters hindurchgehen.

Die Grösse i wird demnach bestimmt sein, so wie gefunden worden ist, nach welcher Einheit die Electricitätsmengen gemessen werden müssen. Zu diesem Zwecke bezieht man sich auf die Definition der Potentialfunction.

Bekanntlich ist die Potentialfunction für ein System electrischer Massen dq, welche auf eine negative Electricitätsmenge von der Grösse 1 im Abstande r wirken, gleich $\int \frac{dq}{r}$, und die Wirkung selbst, welche eine der Massen dq auf eine Masse von der Grösse 1 ausübt, ist: $-\frac{dq}{r^2}$. Die anziehende Wirkung einer positiven Electricitätsmenge 1 auf eine negative Electricitätsmenge von derselben Grösse 1, welche sich in einem

---

nal der absoluten Temperatur abnehme. Man sehe Clausius, Mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl., Bd. 2, S. 150.

so grossen Abstande R von der letzten befinden, dass der Abstand aller electrischen Theilchen der einen und anderen Masse als gleich gross angesehen werden kann, ist demnach $-\frac{1}{R^2}$. Die Einheit der Electricitätsmenge ist hiernach diejenige, welche in einem Abstande R auf eine gleich grosse Electricitätsmenge von entgegengesetztem Vorzeichen die Anziehung $\frac{1}{R^2}$ ausübt.

Dem Vorgange W. Weber's folgend, benutzen wir im Folgenden den Millimeter als Längeneinheit und als Krafteinheit die Anziehung, welche die Erde an ihrer Oberfläche auf die dem Millimeter im metrischen Systeme entsprechende Masseneinheit, auf das Milligramm, ausübt.

Bei dieser Bestimmung bleibt nunmehr keine Willkürlichkeit zurück, und man kann, nachdem auf diese Weise die Einheit der Electricitätsmenge fest bestimmt ist, die Stromintensität i ausdrücken.

v. Quintus Icilius stützte sich hierbei auf zahlreiche Versuche, welche von W. Weber und Kohlrausch angestellt und in der denkwürdigen Abhandlung: „Electrodynamische Maassbestimmungen [1]" niedergelegt worden sind. Zu dem gewünschten Ziele würde z. B. folgende Reihe von Versuchen führen.

Ein Condensator wurde mit Hülfe einer gewöhnlichen Electrisirmaschine geladen. Um die Ladung dieses Condensators zu bestimmen, berührte man das innere Beleg mit einer grossen isolirten metallischen Kugel. Diese Kugel entnimmt einen bestimmten Theil der Ladung. Hierauf entladet man den Condensator durch ein Galvanometer. Ausser diesem Galvanometer schaltete man jedoch in den Stromkreis auch noch eine Wassersäule ein, um auf diese Weise den Verlauf des Stromes thunlichst zu verlangsamen und die Bildung eines Funkens zu verhindern. Die Galvanometernadel erleidet durch diese Entladung eine Ablenkung; diese wird genau beobachtet. Hierauf misst man die Intensität eines galvanischen Stromes mit Hülfe einer Tangentenbussole und lässt diesen nämlichen Strom durch Anwendung eines geeigneten Unterbrechers eine sehr kurze, aber genau gemessene Zeit lang durch das nämliche Galvanometer hindurchgehen.

Die Entladungszeit ist nur ein kleiner Bruchtheil der Schwingungsdauer der Nadel und daher die Wirkung des Entladungsstromes die eines Stosses, welcher die Nadel in der Ruhelage trifft. Aus der Beobachtung der ersten Elongation der Nadel nach der Entladung kann die durch den Stoss der Nadel ertheilte anfängliche Winkelgeschwindigkeit berechnet werden. Die Grösse dieser Winkelgeschwindigkeit, welche der Nadel durch den Stoss ertheilt wird, hängt ganz allein von der Electricitätsmenge ab, welche während der Dauer des Stromes durch jeden Querschnitt

[1]) Electrodynamische Maassbestimmungen, Abhandlungen der k. sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig 1856, Bd. 5, S. 219 bis 292.

des Multiplicatordrahtes geflossen ist. Der Einfachheit wegen wollen wir annehmen, man habe den Unterbrecher derart eingerichtet, dass die Ablenkung der Galvanometernadel, welche der die kurze Zeit θ wirkende Strom hervorbrachte, ebenso gross sei, als die, welche vorher durch die Entladung des Condensators veranlasst worden war.

Ist q die Electricitätsmenge, welche nach der Berührung mit der isolirten Kugel im Condensator zurückgeblieben war, so ist diese Electricitätsmenge ebenso gross, wie diejenige, welche in Folge des Stromes von der unbekannten Intensität i während der kurzen Zeit θ durch jeden Querschnitt des Leiters hindurchfloss.

Die Lösung der Aufgabe läuft hiernach auf folgende zwei Punkte hinaus:

1. Die Electricitätsmenge q in mechanischem Maasse zu messen und bei ihrer Entladung den ersten Ausschlag der Nadel eines Galvanometers zu beobachten, und

2. die kleine Zeit θ zu bestimmen, während welcher ein Strom von der Intensität i durch das Galvanometer gehen muss, um einen gleich grossen ersten Ausschlag hervorzubringen.

Man hat alsdann:

$$q = \frac{i}{\theta}$$

oder:

$$i = q.\theta.$$

Um nun q zu bestimmen, bedient man sich der isolirten Kugel, welche man dadurch electrisirt hatte, dass man mit ihr das innere Beleg des Condensators berührte. Diese Kugel hat vom Condensator eine Electricitätsmenge q' weggenommen.

Diese Electricitätsmenge q' selbst bestimmt man nunmehr auf folgende Weise. Man berührt mit ihr die feste Kugel einer Coulomb'schen Drehwage. Die Rechnungen Plana's[1]), welche durch zahlreiche experimentelle Untersuchungen ausreichend bestätigt sind, gestatten den Bruch m der Ladung q' zu bestimmen, welchen die erste isolirte Kugel bei ihrer Berührung mit der festen Drehwagenkugel an diese abgegeben hat. Die bewegliche Kugel der Drehwage, welche mit der festen genau congruent ist, wird durch Berührung mit der festen Kugel elektrisirt, und man bringt durch eine geeignete Torsion des Fadens den beweglichen Arm der Drehwage, der die eine Kugel trägt, unter einem bestimmten Winkel gegen die Anfangslage zur Einstellung ins Gleichgewicht. Vorher bestimmt man das Drehungsmoment der Torsion durch Beobachtung der Schwingungen einer Masse von einfacher geometrischer Gestalt (mit bekanntem Trägheitsmoment), die man an dem Faden befestigt hat.

Da die Electricitätsmenge mq' sich bei Berührung der festen und

---

1) Plana, Mémoire sur la distribution de l'électricité à la surface de deux sphères. Turin, 1845.

der beweglichen Kugel in zwei Hälften getheilt hat und die von denselben ausgeübten Kräfte durch ein Drehungsmoment in mechanischem Maasse gemessen werden, so kann man hiermit die Grösse $m q'$ bestimmen. Da nun nach den Plana'schen Formeln der Bruch m aus den Dimensionen der Kugeln bekannt ist, so hat man auf diese Weise q' selbst gefunden.

Um q zu finden, genügt es, das Verhältniss zwischen der Electricitätsmenge q', welche die Kugel entnahm und der Electricitätsmenge q zu bestimmen, welche auf dem Condensator zurückblieb, nachdem die Electricitätsmenge q' weggenommen worden war. Man hat diese Aufgabe dadurch gelöst, dass man mit dem inneren Beleg des Condensators ein Sinuselectrometer in Verbindung setzte und den Gang der Nadel desselben einige Zeit vor und einige Zeit nach der Berührung des inneren Beleges mit der isolirten Kugel beobachtete. Man konnte auf diese Weise den Verlust und ebenso das Verhältniss der Ladungen unmittelbar vor und nach der Berührung mit der Kugel ermitteln.

Die Verbindung zwischen dem Condensator und dem Messapparate wurde natürlich in dem Momente unterbrochen, in welchem man das innere Beleg mit der Kugel berührte [1]). Die Versuche ergeben nunmehr sofort den numerischen Werth der Intensität des Stromes, mit welchem man experimentirt hat. Die Einheit, auf welche sich alsdann der Zahlwerth der Stromintensität i bezieht, heisst die mechanische Einheit. Da aber ausserdem die Intensität dieses Stromes durch ein Galvanometer gemessen worden ist, so kann man nunmehr leicht die Intensität jedes beliebigen mit diesem Galvanometer gemessenen Stromes und schliesslich auch die durch andere Messinstrumente gemessenen Ströme in mechanischen Einheiten ausdrücken. Zu letzterem Zwecke würde es genügen, den Strom, der uns bei dem Experimente gedient hat, mit dem Strome zu vergleichen, welcher in einer Secunde ein Milligramm Wasser zersetzt. Auf diese Weise erhält man die Intensität desjenigen Stromes in mechanischen Einheiten, welche in einer Secunde ein Milligramm Wasser zersetzt. Hat man diesen Zahlwerth, so genügt die Multiplication mit einem Zahlencoëfficienten, um aus jeder Angabe des Galvanometers die Intensität des betreffenden Stromes in mechanische Einheiten umzurechnen.

Man kann sich auch mit Vortheil der von Weber als absolutes Maass der Stromintensität vorgeschlagenen Grösse bedienen. Es ist dies derjenige Strom, welcher, wenn er einen geschlossenen kreisförmigen Leiter, der die Flächeneinheit umschliesst, durchströmt und auf eine in sehr grosser Entfernung R befindliche Magnetnadel wirkt, deren magnetisches Moment gleich 1 ist, durch seine Wirkung ein Kräftepaar hervorbringt, welches gleich der Einheit dividirt durch die dritte Potenz der Entfernung ist. Diese letzte Einheit ist gleichwerthig mit $155370 . 10^6$ mechanischen Einheiten, und der Strom, welcher in einer Secunde ein

[1]) Genaueres über diese Versuche sehe man in der Originalabhandlung Kohlrausch und Weber, Abhandlungen d. sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften, Bd. 5, S. 235 u. s. f.

Milligramm Wasser zersetzt, ist das $106^2/_3$ fache der absoluten, also gleich $106^2/_3 . 155\,370 . 10^6 = 16\,573 . 10^9$ mechanischen Einheiten.

Es fehlt nunmehr noch der absolute Werth des Widerstandes[1] λ. Sind V_0 und V_1 die Werthe der Potentialfunction an zwei Punkten M_0 und M_1 des Leiters, λ der Widerstand des dazwischen gelegenen Theiles $M_0 M_1$, so gestattet die früher entwickelte Gleichung

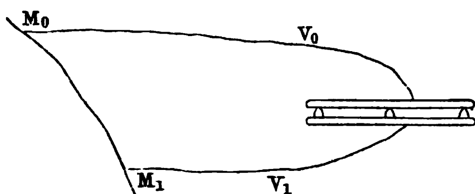
$$i = -\frac{V_1 - V_0}{\lambda}$$

den Werth von λ zu bestimmen, sofern die Grösse der Differenz $V_1 - V_0$ und die Intensität i, in den gewählten Einheiten ausgedrückt, bekannt sind. Dieser Werth kann jedoch ohne Schwierigkeit aus einer Versuchsreihe von Kohlrausch[2]) entnommen werden, die behufs Verification des Ohm'schen Gesetzes angestellt worden ist.

Der Leiter, an welchem diese Versuche angestellt wurden, war von einem Strome durchflossen, dessen Intensität i auf die soeben von uns auseinandergesetzte Weise ihrem numerischen Werthe nach ermittelt worden war.

Die beiden Punkte M_0 und M_1 dieses Leiters sind jeder mit je einem Beleg eines Condensators verbunden, welcher aus zwei Metallplatten besteht, die durch eine äusserst dünne Luftschicht getrennt sind (s. Fig. 46). Der Condensator, dessen sich Kohlrausch bei seinen Versuchen bediente, war besonders zu diesem Zwecke construirt, um die zahlreichen Fehlerquellen zu beseitigen, durch welche sonst meist der Gebrauch dieses Instrumentes beeinträchtigt wird. Der Condensator bestand aus zwei Messingplatten von ungefähr 15 cm Durchmesser und 3 mm Dicke. Jede Platte war an drei Seidenschnüren aufgehängt, und die Schnüre, an welchen die obere befestigt ist, waren an einem beweglichen Arme angebracht, welcher gestattete, beide Platten einander beliebig zu nähern oder von einander zu

Fig. 46.



[1]) Einen sehr einfachen Weg den Widerstand in absoluter Einheit auszudrücken giebt W. Thomson an in seiner Abhandlung: Applications of the principle of mechanical effect to the measurement of electromotive forces and of galvanic resistances in absolute units. Phil. Mag. (1851) 4. Ser., Bd. 2, S. 551 bis 562. Er definirt folgendermaassen: Der Widerstand eines metallischen Leiters in Weber'schen absoluten Einheiten ist gleich dem Producte aus der Wärmemenge, die ein Strom von der Intensität Eins in der Secunde in dem Drahte entwickelt, multiplicirt mit dem mechanischen Aequivalent der Wärme. Nach dem Joule'schen Gesetz ist: $JH = \lambda i^2$, folglich, wenn $i = 1$ ist $\lambda = J . H$, wenn H die Wärmemenge bedeutet.

[2]) Poggendorff's Annalen, Bd. 75, S. 220 (1848) und Bd. 78, S. 1 (1879).

entfernen. Die untere Platte war mit einer sehr dünnen Schellackschicht überzogen und trug an drei in der Nähe des Randes gelegenen Punkten kleine Schellackstäbchen. Durch diese Einrichtung bewirkte man, dass der Plattenabstand und die Condensationsfähigkeit während der ganzen Dauer des Versuches fast vollkommen constant blieb. Die Art der Aufhängung bedingte, dass Störungen durch solche Electricitätsmengen wegfielen, welche sich meist schliesslich auf den Glasunterlagen gewöhnlicher Condensatoren aufhäufen. Der Condensator ist alsbald geladen, und nachdem dies geschehen ist, geht die Fortpflanzung der Electricität längs des Drahtstückes $M_0 M_1$ ganz wie vorher weiter; die Potentialfunction nimmt daher in den Punkten M_0 und M_1 genau dieselben Werthe an, welche sie vorher dort besass, ehe die Verbindung mit dem Condensator hergestellt wurde.

Ist dies geschehen, so hebt man die Metalldrähte, welche die Platte des Condensators mit den Punkten M_0 und M_1 verbinden, ab und misst in bekannter und bereits besprochener Weise die Grösse der Ladung, welche der Condensator empfangen hat.

Die eine der Platten, welche mit M_0 verbunden war, hat alsdann eine Ladung angenommen, deren Potentialfunction V_0 ist, auf der anderen Platte des Condensators besitzt die Potentialfunction den Werth V_1. Wäre dies nicht der Fall, so könnte die Electricität sich nicht auf dem ganzen Systeme im Gleichgewichtszustande befunden haben. Da die Dimensionen des Condensators bekannt sind, kann man die Differenz der Potentialfunctionen $V_1 - V_0$ leicht als Function der Ladung des Apparates darstellen. Auf diese Weise bestimmt man den numerischen Werth der Differenz der Potentialfunctionen und damit die Grösse von λ, in mechanischen Einheiten ausgedrückt.

Diese Operation wurde mit einem beliebigen Leitungsdrahte ausgeführt, dessen Verhältniss zu einer beliebigen Widerstandseinheit durch eine der bekannten Methoden ermittelt worden war, deren man sich zum Vergleich von Leitungswiderständen bedient[1]). Auf diese Weise ergiebt sich ein Proportionalitätscoëfficient, mit dem man nur den in einer anderen Einheit ausgedrückten Widerstand zu multipliciren braucht, um ihn in mechanische Einheiten umzurechnen. Will man z. B. einen Widerstand, dessen Grösse in Weber'schen absoluten Einheiten gegeben ist, in mechanische Einheiten umrechnen, so muss man die erste Zahl durch $155370^2 . 10^{12}$ dividiren. Man erkennt hiernach leicht, dass das Product aus Stromintensität und Quadrat des Widerstandes in absoluten und mechanischen Einheiten denselben Werth giebt. Die Weber'sche absolute Widerstandseinheit ist der Widerstand eines geschlossenen kreisförmig gestalteten Drahtes, in welchem ein Strom von der Intensität 1 inducirt wird, wenn man ihn an einem Orte, an welchem die Intensität der mag-

---

[1]) Eine sehr vollständige Zusammenstellung und Statistik dieser Methoden findet man in: G. Wiedemann, Galvanismus. 3. Aufl., Bd. 1, S. 439 u. s. f.

netischen Erdkraft gleich 1 ist, in einer Secunde um 90° dreht, nachdem er zuerst der Richtung dieser Kraft parallel gestanden hat. Die von dem Drahte eingeschlossene Kreisfläche muss hierbei den Flächeninhalt 1 besitzen. Sehr viel bequemer herzustellen ist die von W. Siemens vorgeschlagene Widerstandseinheit. Dies ist der Widerstand, den bei 0° eine Quecksilbersäule von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt darbietet. Die in Siemens'schen Einheiten ausgedrückten Widerstände müssen mit $3745 . 10^{-13}$ multiplicirt werden, um dieselben auf mechanische Einheiten umzurechnen.

9. Die Bestimmung der Constanten des Joule'schen Gesetzes durch von Quintus Icilius und Joule.

Allerdings hat v. Quintus Icilius [1]) nicht den hier beschriebenen Weg eingeschlagen, um die Intensität des von ihm benutzten Stromes und den Widerstand des bei seinen Versuchen verwendeten Widerstandes in mechanischen Einheiten auszudrücken. Die von ihm angewendeten Methoden würden ein näheres Eingehen auf die Gesetze gewisser Inductionserscheinungen bedingen, deren Erörterung späteren Betrachtungen vorbehalten ist.

Die Versuche wurden mit Kupfer- und Platindrähten angestellt. Die Drähte wurden während des Versuches in ein Calorimeter von dünnem Kupferblech getaucht, welches selbst wieder in einem zweiten leeren ähnlich gestalteten Gefässe stand, dessen Wandungen durch einen aussen angebrachten Wassermantel auf constanter Temperatur erhalten werden. Es wurden zwei Calorimeter von verschiedenartiger Gestalt verwendet und diese mit Wasser, Terpentinöl oder absolutem Alkohol gefüllt. Der Gang der Beobachtungen war bei jedem einzelnen Experimente der folgende: Man ermittelte die Gleichgewichtslage der Galvanometernadel durch Ablesung von sieben einzelnen Maximalelongationen der Nadel. Alsdann liess man den Strom hindurchgehen, schaltete jedoch an Stelle des in das Calorimeter eingetauchten Drahtes einen anderen von gleichem Widerstande ein und las die neue Stellung der Galvanometernadel ab. Diese Operationen nahmen ungefähr 2 Minuten in Anspruch. Hierauf lässt man den Strom durch den Draht hindurchgehen, der sich im Calorimeter befindet, und liest eine Stunde lang alle 2 Minuten den Stand des in denselben eintauchenden Thermometers ab. Das Galvanometer wurde zu den Zeiten 12 Sec., 24 Sec., 36 Sec. etc., 96 Sec. und 108 Sec. abgelesen, und zum Termine 60 Sec. verschob man, wenn eine Aenderung der Stromintensität wahrnehmbar war, den Rheostat. Diese Beobachtungen lieferten nunmehr alle einzelnen Daten zur Berechnung der entwickelten Wärmemenge und der zugehörigen Stromintensität. Auch wurde die Aenderung berücksichtigt, welche der Widerstand des in das Calorimeter eingetauch-

[1]) v. Quintus Icilius, Bd. 101, S. 69 (1857).

ten Drahtes in Folge der Temperaturerhöhung des Calorimeters erfährt. Die Beschaffenheit dieser Abhängigkeit war durch vorhergehende besondere Versuche ermittelt worden. Hierbei wurde man auf eine andere Fehlerquelle aufmerksam, welche nur schwierig eliminirt werden konnte.

Misst man nämlich den Widerstand eines Drahtes, ehe und nachdem man den Draht eine grosse Anzahl von Malen der erwärmenden Wirkung des Stromes ausgesetzt hat, so bemerkt man, dass der Leitungswiderstand sich erheblich vergrössert hat. Solche Zunahmen wurden gelegentlich von Quintus bis zu 3 Proc. des Gesammtbetrages beobachtet. Wenn man auch als Widerstand eines Drahtes während des Versuches das arithmetische Mittel des vorher und nachher beobachteten Werthes benutzte, so war die auf solche Weise vorgenommene Correction doch immerhin eine ziemlich rohe und beeinträchtigte die Zuverlässigkeit des Endresultates erheblich.

v. Quintus Icilius hat mit dem Wassercalorimeter 12 verschiedene Versuchsreihen angestellt und hat für die Constante $\frac{1}{J}$ des Joule'schen Gesetzes folgende in Zehntausendmillionsteln ausgedrückte Zahlen erhalten:

2,573	2,490	2,860
2,492	2,414	2,571
2,544	2,619	2,761
2,685	2,556	2,590

Man erhält somit im Mittel:

$$\frac{1}{J} = \frac{2,551}{10\,000\,000\,000} = \frac{1}{3\,920\,000\,000}.$$

Es ergiebt sich somit für das mechanische Aequivalent der Wärme J, bezogen auf das Milligramm und den Millimeter, der Werth 3 920 000 000, oder für den auf gewöhnliche Maasse (Meter und Kilogramm) reducirten Werth:

$$J = 392.$$

Dies weicht von dem von Joule gegebenen Mittelwerth 425 allerdings nicht unerheblich ab, immerhin aber ist die Uebereinstimmung eine befriedigende, wenn man berücksichtigt, wie viel verschiedenartige, getrennt bestimmte Elemente das Endresultat beeinflussen.

Einen von dem vorhergehenden nicht sehr erheblich verschiedenen Weg schlug Joule [1]) zur Bestimmung desselben Factors ein.

In einem besonders für diese Messungen vorbereiteten Calorimeter befand sich ein dünner Draht von bekanntem Widerstande, welcher aus einer Silberplatinlegirung hergestellt war. Durch diesen Draht wurde ein Strom geleitet, dessen Intensität i an einer einfachen Tangentenbussole abgelesen wurde. Nach einer besonders für diesen Zweck gewählten Methode wurde gleichzeitig die horizontale Componente des Erd-

---

[1]) Joule, Determination of the mechanical equivalent of heat from experiments on the heat evolved by currents of electricity. Rep. of the Brit. Assoc. (1867), S. 512.

magnetismus für jeden einzelnen Versuch in mechanischem Maasse bestimmt.

Hiernach erhält man, wenn φ die Angabe der Tangentenbussole und H die Grösse der horizontalen Componente der Erdkraft in mechanischem Maasse bedeutet, die gesuchte Stromintensität i aus der Formel:

$$i = H . tang$$

direct in mechanischem Maasse. Der Widerstand war genau bekannt (nahezu gleich ein Ohmad[1]) und konnte durch Multiplication mit einem bekannten Zahlenfactor leicht in mechanische Einheiten umgerechnet werden.

Der Strom ging 40 Minuten lang durch den Draht, dann beobachtete man ebenso lange die Abkühlung des Calorimeters und ermittelte dadurch die Wärmemenge, welche wegen des Verlustes durch Wärmeleitung und -Strahlung ersetzt werden musste.

Als Mittel aus 30 Versuchen ergab sich für das mechanische Wärmeäquivalent in gewöhnlichen mechanischen Einheiten:

429,8 Kgm,

und dies stimmt mit den sonstigen Bestimmungen der Grösse J vortrefflich überein.

D. Induction.

1. Beziehungen zwischen der erzeugten Wärmemenge und den Kräften, welche den electrischen Strom hervorbringen (Induction).

Anstatt, wie es bisher geschehen ist, die Gesetze der vom galvanischen Strom erzeugten Wärmemengen aus den Hypothesen über die Natur des Stromes und der Art der Fortpflanzung der Electricität herzuleiten, kann man sich auch, wie wir dies schon in der Einleitung dieses Abschnittes gethan haben, auf einen anderen Standpunkt stellen und kann, indem man die Gesetze über die Wärmeerscheinungen als empirisch gegeben betrachtet, die entwickelten Wärmemengen als Aequivalent der in anderen Theilen des Systems stattfindenden Aenderungen der Energie ansehen. Auf diese Weise gelangt man zu Beziehungen zwischen diesen Wärmemengen, welche vom Strome entwickelt werden, und den anderen Vorgängen, welche den Strom veranlassen, den chemischen Processen und den Inductionserscheinungen.

---

[1]) 1 Ohmad = 1,0493 Siemens'sche Einheiten nach Dehms und H. Siemens. Siehe Pogg. Ann. Bd. 148, S. 155.

Zunächst betrachten wir die Inductionsvorgänge und zwar zuerst die Ströme, welche dadurch entstehen, dass sich ein geschlossener Leiterkreis bewegt, während er der Wirkung eines Magneten oder, was dem äquivalent ist, der Wirkung eines Systemes von Strömen ausgesetzt ist. Bewegt man unter solchen Umständen einen Leiter, so wird in ihm ein Strom entstehen, und dieser erzeugt eine Wärmemenge Q, welche nach dem Joule'schen Gesetze proportional dem Producte $i^2 . \lambda$ ist. Alsdann muss die bei der Bewegung aufgewendete Energie ebenfalls der Grösse $i^2 . \lambda$ proportional sein.

Wir setzen voraus, dass der Leiter aus einer homogenen Substanz hergestellt sei. Wir nehmen dies lediglich deshalb an, um von den thermoelektrischen Wirkungen absehen zu können, die an der Berührungsstelle zweier verschiedenartiger Substanzen stattfinden würden. Wir machen jedoch keine beschränkenden Voraussetzungen über die Gestalt des Leiters. Nennt man λ den Gesammtwiderstand dieses beliebig gestalteten Leiters, i die Intensität des durch den Inductionsprocess in ihm erzeugten Stromes, so gilt für jede Zeiteinheit die Gleichung:

$$J . Q = m . i^2 . \lambda \quad \ldots \ldots \quad 1)$$

Hierbei ist m eine Constante, welche von den Einheiten abhängig ist, die man für die Intensität und den Widerstand des Stromes gewählt hat. Man weiss aber ausserdem, dass, wenn man mit F die elektromotorische Kraft eines Stromes bezeichnet, nach dem Ohm'schen Gesetze die Gleichung gilt:

$$i = \frac{F}{\lambda}, \quad \ldots \ldots \quad 2)$$

so dass man die vorhergehende Gleichung auch schreiben kann:

$$J . Q = m . F . i \quad \ldots \ldots \quad 3)$$

Bezeichnet man die der entwickelten Wärmemenge Q äquivalente Quantität Energie $J . Q$ mit H, so ergiebt sich die einfache Gleichung:

$$H = m . F . i \quad \ldots \ldots \quad 4)$$

Diese Formel entspricht einem Strome von constanter Intensität. Dieselbe ist beispielsweise anwendbar in dem bekannten Arago'schen Experimente (man sehe Fig. 47 a. f. S.). Bei diesem wird der Strom dadurch erzeugt, dass ein fester Magnet AB oder auch nur der Erdmagnetismus auf eine drehbare Kupferscheibe CD wirkt. Bringt man die beiden Enden eines festen Leiters in Berührung mit zwei Stellen der Scheibe, so ändern sich während der Rotation zwar die vom Leitungsdraht berührten Punkte der Scheibe, der Zustand des Systemes bleibt aber in Folge der strengen Symmetrie des Systemes constant. Im festen Leiter circulirt alsdann ein constanter Strom. Sind die electromotorische Kraft und der Leitungswiderstand veränderlich, so gilt für die während der Zeit dt entwickelte Energiemenge dH die Gleichung:

$$dH = m . F . i . dt \quad \ldots \ldots \quad 5)$$

und für die in dem Zeitraume t entwickelte Energiemenge erhält man:

$$H = \int_0^t m.F.i.dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

Setzt man voraus, dass der Leiter, auf welchen die Inductionswirkung ausgeübt werden soll, zunächst ungeschlossen sei, so findet bei Bewegung des Leiters keine Wirkung des Magneten oder des diesem äquivalenten Stromsystemes statt. Ist dagegen der bewegliche Leiter geschlossen, so findet eine Wärmeentwickelung statt. Daraus können wir sofort schliessen, dass, um nunmehr nochmals die nämliche Bewegung des beweglichen Leiters hervorzubringen, ein grösserer Aufwand von Energie nothwendig ist, als zuvor. Es muss alsdann in jedem Zeitabschnitte eine Arbeitsmenge dH aufgewendet werden. Dieser hinzutretende Arbeitsaufwand rührt daher, dass der inducirte Strom auf den Magnet zurückwirkt, und dadurch eine Kraft entsteht, welche sich der Bewegung entgegensetzt. Wir sind dadurch auf das Fundamentalgesetz der Induction geführt worden, ein Gesetz, welches zuerst von Lenz[1]) aufgestellt worden ist und nach diesem seinen Namen führt.

Fig. 47.

Aber nicht nur das Lenz'sche Gesetz ergiebt sich auf diese Weise, sondern auch der Ausdruck, welchen seinerzeit Neumann[2]) als eine Hypothese über die electromotorische Kraft der Induction aufgestellt hat, erscheint als eine nothwendige Consequenz der mechanischen Wärmetheorie.

Die Arbeit dH, welche in jedem Zeitintervalle dt aufgewendet werden muss, um die Bewegung des beweglichen Leiters gleichförmig zu erhalten, ist gleich der Arbeit der gegenseitigen Wirkungen zwischen dem Inductionsstrome und dem inducirenden Magneten oder Strome. Dieselbe kann daher auf theoretischem Wege aus dem Ampère'schen Gesetze über electromagnetische Wirkungen hergeleitet werden. Dieser Ausdruck für die Arbeit des Inductionsstromes und des Magnetes enthält nothwendiger Weise als gemeinschaftlichen Factor aller Glieder die Intensität i des während der Zeit dt inducirten Stromes. Man kann demnach

$$dH = i.d\varphi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7)$$

setzen und erhält sofort:

$$d\varphi = m.F.dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

---

[1]) Mémoires de l'Académie des sciences de St. Pétersbourg (Mathem. physikalische und naturwissenschaftliche Abtheilung 1833, 6. Serie, Bd. II, S. 427); auch Pogg. Ann. Bd. 31 (1834), S. 483.

[2]) Neumann, Abhandlungen der Berliner Akademie 1845, S. 1 u. 1847, S. 1.

Um $d\varphi$ zu berechnen, muss man berücksichtigen, dass $d\varphi = dH$ ist, sofern man $i = 1$ macht. Die Aufgabe reducirt sich alsdann auf die weitere, einfachere, die Arbeit zu finden, welche von der Wirkung des inducirenden Systemes auf einen Strom von der Intensität 1 herrührt, sofern dieser den Leiter, auf welchen die Inductionswirkung ausgeübt wird, durchfliesst. Ist ds ein Element dieses letztgenannten Leiters und $R.ds$ die Resultante der Wirkungen des inducirenden Systemes auf dieses Element, so kann im Allgemeinen die Grösse dieser Resultante leicht mit Hülfe der Ampère'schen Gesetze gefunden werden. Dieses Element ds bewegt sich unter Wirkung einer äusseren mechanischen Kraft trotz der Wirkung R des inducirenden Systemes mit einer constanten Geschwindigkeit v. Demnach ist $v.dt$ der in der Zeit dt vom Elemente ds durchlaufene Weg, und die geleistete elementare Arbeit ist, sofern man mit ψ den Winkel zwischen der Geschwindigkeit v und der Resultante R bezeichnet,

$$R.v.\cos\psi.ds.dt.$$

Um die Gesammtwirkung $d\varphi$ zu erhalten, bildet man die Summe über alle Elemente ds des Leiters und erhält:

$$d\varphi = dt.\int R.v\cos\psi.ds \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9)$$

Mit Rücksicht auf den in Gleichung 8) für $d\varphi$ gegebenen Ausdruck findet man:

$$F = \frac{1}{m}.\int R.v.\cos\psi.ds \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10)$$

Dies aber ist der Ausdruck, welchen Neumann hypothetisch für die electromotorische Kraft desjenigen Inductionsstromes gegeben hat, welcher durch die relative Bewegung eines Leiters und eines benachbarten Magneten oder Stromes entsteht. Man sieht leicht ein, dass jeder Fall der relativen Bewegung auf den von uns betrachteten zurückgeführt werden kann, in welchem das inducirte System das bewegte und das inducirende das ruhende ist.

2. Ueber die Anwendungen der Neumann'schen Formel.

Diese Neumann'sche Formel hat auf eine grosse Zahl von Folgerungen geführt, welche sämmtlich durch die Erfahrung bestätigt worden sind.

Selbstverständlich ist es nicht unsere Aufgabe, sämmtliche Folgerungen der Neumann'schen Formel zu entwickeln, denn dies würde es nothwendig machen, eine vollständige mathematische Theorie der Inductionserscheinungen zu geben. Wir wollen jedoch die Wichtigkeit dieser Formel an einem charakteristischen Beispiele darthun und gleichzeitig

damit zeigen in welcher Weise solche Fälle, in welchen Inductionswirkungen stattfinden, behandelt werden können.

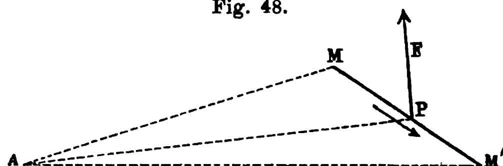
Man weiss, dass beispielsweise Inductionswirkungen stattfinden, wenn die Intensität eines Magneten, der sich in der Nähe eines geschlossenen Leiterkreises befindet, geändert wird, oder wenn die Intensität eines benachbarten Stromes zu- oder abnimmt.

Neumann hat diesen Fall auf folgende Weise auf das Grundphänomen zurückgeführt, in welchem die Inductionserscheinungen durch die Verschiebung eines Magneten hervorgebracht werden. Er betrachtet zunächst die Inductionserscheinungen, welche in einem geschlossenen festen Leiterkreise durch die Verschiebung eines einzigen Magnetpoles erzeugt werden. Die Resultante R kann leicht mit Hülfe der bekannten Formel

$$C \frac{\sin\omega \, . \, ds}{r^2}$$

berechnet werden, welche die Wirkung eines Magnetpoles A auf ein Stromelement $MM' = ds$ darstellt, dessen Mitte P sich in einem Abstand $AP = r$ vom Pole befindet, und dessen Richtung mit der Geraden AP den Winkel ω einschliesst (siehe Fig. 48). Diese Wirkung ist nach rechts

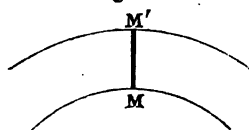
Fig. 48.



vom Strome aus gerichtet, wenn man einen Nordpol betrachtet. Auch die Bestimmung von F bezieht sich auf einen Nordpol; man braucht nur das Vorzeichen zu ändern, um die electromotorische Kraft zu erhalten, welche unter sonst gleichen Umständen ein Südpol von gleicher Intensität hervorbringen würde. Zunächst nimmt Neumann nunmehr an, dass zwei gleichstarke entgegengesetzt magnetische Pole in einem einzigen Punkte N vereinigt wären; alsdann üben dieselben zusammen selbstverständlich keine Wirkung auf einen benachbarten geschlossenen Leiter aus. Hierauf entfernt er die gleichen Mengen von entgegengesetztem Magnetismus in zwei von N gleich weit abstehende Punkte A und B. Er bildet auf diese Weise einen Magnet, und diese Entstehung eines Magneten veranlasst einen Inductionsstrom, dessen Ursache in der Bewegung zweier einzelner Magnetpole zu suchen ist. Indem Neumann diese Pole mehr oder minder weit von N entfernt denkt, kann er auf diese Weise die Intensitätsänderungen des inducirenden Magneten nachahmen. Streng genommen ist dieses Verfahren eigentlich nur auf einen aus zwei magnetischen Elementen gebildeten Magnet anwendbar; man darf dasselbe jedoch auf alle Elemente anwenden, aus welchen man sich einen wirklichen Magnet zusammengesetzt denken kann.

Nach dem schon vorher von uns erwähnten Principe von der Aequivalenz zwischen Magneten und Strömen lassen sich die Inductionswirkungen, welche durch Aenderung der Stromintensität hervorgebracht werden, leicht auf den vorhergehenden Fall zurückführen. Ampère hat gezeigt, dass alle Wirkungen eines geschlossenen Stromes identisch sind mit den Wirkungen, welche zwei unendlich benachbarte, mit entgegengesetztem Magnetismus belegte Flächen ausüben würden. Die Gestalt dieser Flächen ist hierbei ganz gleichgültig, und es ist nur erforderlich, dass sie durch zwei dem Leiter unendlich benachbarte Curven begrenzt sind. Ausserdem setzt man voraus, dass wenn die zwei Punkte M und M' die beiden Fusspunkte einer gemeinschaftlichen Normale beider Flächen sind (siehe Fig. 49), die Dichtigkeiten der in M auf der einen und in M' auf der anderen Fläche gelegenen gleichen aber entgegengesetzten Magnetismen dem Abstande MM' umgekehrt proportional sind. Haben die beiden benachbarten Flächen durchaus den nämlichen Abstand, so würden dieselben beide durchaus gleichförmig mit entgegengesetztem Magnetismus beladen sein. Man kann sich leicht eine Vorstellung von der Lage dieser Oberflächen machen, wenn man sie durch eine beliebige Ebene schneidet. Diese Ebene schneidet den geschlossenen Leiterkreis in zwei Punkten N und N', und ausserdem erhält man zwei unendlich benachbarte Curvenstücke, von welchen jedes durch zwei den Punkten N und N' unendlich benachbarte Punkte begrenzt wird. Nach dieser Methode kann man jederzeit einen Strom auf ein System magnetischer Flächenelemente zurückführen und auf diese Weise die auf die Induction durch Magnete bezüglichen Betrachtungen ohne Weiteres auch auf die Inductionswirkungen durch galvanische Ströme übertragen. Der Durchführung dieses Gedankens im besonderen Falle setzen sich freilich nicht selten erhebliche Schwierigkeiten entgegen.

Fig. 49.



3. Joule's Versuche über die Aequivalenz der durch einen Inductionsstrom erzeugten Wärme und der zu seiner Hervorbringung aufgewandten Arbeit.

Diese Experimentaluntersuchung Joule's ist, obgleich die Genauigkeit der Messungen nicht sehr gross war, von grösster historischer Bedeutung, denn es ist die erste Arbeit, mit der Joule das Gebiet der mechanischen Wärmetheorie betrat [1]). In der Nähe eines Magneten liess man einen Leiter zunächst in ungeschlossenem Zustande rotiren. Um eine

[1]) Man sehe: Phil. Mag. III. Ser., Bd. 23, S. 243, 347, 435 (1843); in deutscher Uebersetzung: Das mechanische Wärmeäquivalent, gesammelte Abhandl. von J. P. Joule, deutsch von J. W. Spengel (Braunschweig, 1872. Vieweg & Sohn), S. 2.

gleichförmige Rotationsgeschwindigkeit zu erzielen, war das Niedersinken eines bestimmten Gewichtes erforderlich. Um die nämliche Rotationsgeschwindigkeit zu erzielen, wenn der Leiter geschlossen war, bedurfte es eines beträchtlich grösseren Gewichtes. Das Verhältniss zwischen der Arbeit, welche beim zweiten Versuch, in welchem der Leiter geschlossen war, mehr gebraucht wurde, und der durch die Inductionsströme entbundenen Wärme gab unmittelbar einen Werth für das mechanische Aequivalent der Wärme.

Der bewegliche Leiter *a* (siehe Fig. 50) bestand aus einem kleinen Electromagneten, der durch sechs Platten weichen Eisens von 28 cm Länge

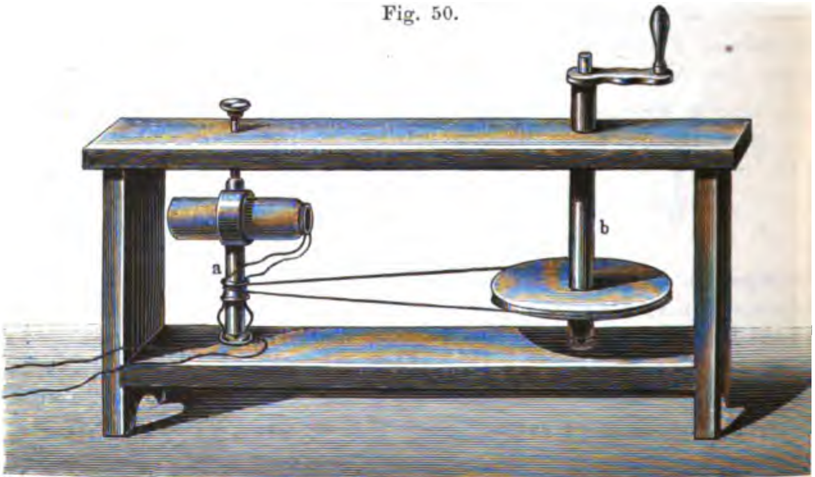


Fig. 50.

und 1,6 mm Dicke gebildet wurde. Diese Platten lagen neben einander, aber waren unter sich isolirt durch zwischengefügte Scheiben von Seide, die mit Schellack getränkt war. Um diese Eisenmasse waren ungefähr 19 m Kupferdraht gewickelt, dessen Dicke 1,4 mm betrug. Während des Versuches befand sich der Electromagnet in einem Glasgefäss, welches mit Wasser gefüllt war und während der Dauer des Experimentes durch einen Pfropfen verschlossen war. Diesen Apparat befestigte man in horizontaler Lage an einem Rotationsapparate *b* mit verticaler Drehaxe und liess den kleinen Electromagneten zwischen den beiden verticalen Armen eines grossen festen Electromagneten rotiren. Die Enden des beweglichen Electromagneten ragten aus dem Glasgefässe heraus und gingen zu einem an der Axe befindlichen Commutator.

Vom Commutator wurden die Inductionsströme immer in gleicher Richtung nach einem Galvanometer gesendet. Ehe man die den kleinen Electromagneten enthaltende Glasröhre in den Rotationsapparat einbrachte, beobachtete man die Temperatur des Wassers mittelst zweier an

den Enden des Glasgefässes befestigten Thermometer, welche gestatteten, Funfzigstel eines Grades der Fahrenheit'schen Scala abzulesen. Hierauf brachte man den Electromagnet an Ort und Stelle und liess ihn ungefähr eine Viertelstunde lang 600 Umdrehungen in der Minute machen. Alsdann nahm man den Electromagneten wieder weg und las an den beiden Thermometern die Temperatur des Wassers ab. Die beobachtete Temperaturänderung war die Differenz zwischen der durch die Inductionsströme bewirkten Erwärmung und der durch die äusseren Einflüsse hervorgebrachten Abkühlung. Um die Wirkung dieser letzten Ursache zu bestimmen, begann man den Versuch sofort von Neuem, unterbrach jedoch den Strom, welcher um den festen Electromagnet circulirt hatte. Alsdann änderte sich die Temperatur ausschliesslich durch die äusseren Einflüsse. Man ermittelte nunmehr noch die Wärme des in der Röhre enthaltenen Wassers (ungefähr 300 g), die Gewichte und specifischen Wärmen des Rohres, des weichen Eisens und Kupferdrahtes und berechnete somit leicht die Grösse der durch die Inductionsströme überhaupt entwickelten Wärmemenge.

Joule bediente sich verschiedener fester Electromagnete. Der grösste wurde durch eine dicke Eisenplatte von 81 cm Länge, 20 cm Breite und 12 cm Dicke gebildet. Diese Platte war wie ein Hufeisen gekrümmt, und um dieselbe war ein Bündel von 21 Kupferdrähten gewickelt, von welchen jedes einzelne aus 96 m Draht von 1,2 mm Dicke bestand. Liess man durch die Drähte den Strom einer galvanischen Kette von 10 Daniell'schen Elementen gehen, welche zu 5 Paaren verbunden waren, so betrug die Temperaturerhöhung: 2,39° F., wenn die Drahtenden des rotirenden Electromagnetendrahtes unter einander verbunden waren, und 1,84° F., wenn das Galvanometer in den Leiterkreis eingeschaltet war.

Mit der durch die Inductionsströme entwickelten Wärmemenge muss nunmehr die Arbeit verglichen werden, die man aufwenden musste, um bei geschlossenem Leiter dieselbe gleichförmige Rotationsgeschwindigkeit hervorzubringen, wie bei offenem Leiter. Um diese Arbeit direct zu messen, wickelte Joule um die Axe, die den beweglichen Electromagneten trug, einen Faden, den er hierauf über eine Rolle laufen liess, und an dessen Ende er ein Gewicht befestigte. Das Niedersinken des Gewichtes setzte den Apparat in Bewegung, und durch Veränderung des Gewichtes konnte man es schliesslich dahin bringen, dass der kleine Electromagnet mit fast constanter Geschwindigkeit in jeder Minute 600 Umdrehungen machte. Maass man ausserdem die nahezu constante Geschwindigkeit, mit der das Gewicht längs eines Maassstabes niedersank, so konnte man die Arbeit berechnen, die erforderlich war, um während einer Viertelstunde diese constante Rotationsgeschwindigkeit von 600 Umdrehungen pro Secunde zu erhalten. Hierauf begann man den Versuch von Neuem, während der Electromagnet entfernt und der Leiter geöffnet war. Bei diesem Versuche bestimmte man die Arbeit, welche erforderlich war, um die passiven Widerstände der Bewegung zu überwinden. Wenn man

diese Arbeit von der zuerst gefundenen abzog, erhielt man die Arbeitsmenge, welche der vom inducirten Strome entwickelten Wärme äquivalent war.

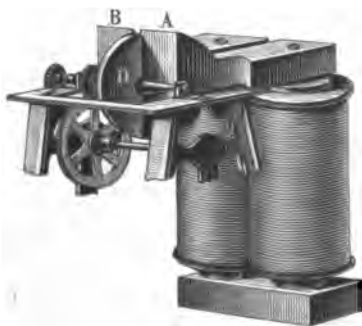
Die Wärmemenge, welche im ersten Theil des Versuches entwickelt wurde, war jedoch nicht mit ausreichender Genauigkeit ermittelt worden. Erstens wurde die Abkühlung nicht sicher genug bestimmt, und zweitens ist es auch wenig wahrscheinlich, dass die beiden Thermometer die Temperatur des ganzen Systemes anzeigen; es wird sich vielmehr ein stationärer Zustand herstellen, bei welchem die Temperatur des Wassers symmetrisch von der Axe nach den Enden zu sich ändert. Die Resultate stimmen daher auch nur wenig unter einander überein. Joule hat im Ganzen acht Versuche angestellt, und die extremsten Werthe, die er für das mechanische Aequivalent der Wärme erhielt, sind 322 und 572. Im Mittel fand er 460. Ist die Genauigkeit dieser Versuche auch nicht sehr gross, so kann man mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Untersuchung und den Umstand, dass so verschiedenartige Bestimmungen auf das Endresultat einwirken, immerhin in denselben eine Bestätigung des Principes erkennen.

4. Die Versuche von Foucault.

Dem Joule'schen Versuche hat bekanntlich Foucault eine bemerkenswerthe Form gegeben, welche besonders für Vorlesungsdemonstrationen sehr geeignet ist, und Tyndall hat denselben noch etwas abgeändert.

Zwischen zwei geeignete Anker eines sehr starken Electromagneten (siehe Fig. 51) bringt man eine Kupferscheibe, welche durch einen Rotationsapparat in sehr rasche Umdrehungen versetzt werden kann. Hat man die Scheibe in rascheste Umdrehungen versetzt und schliesst man plötzlich den Strom von sechs Elementen, welche mit dem Electromagneten verbunden sind, so erlischt die Bewegung der Scheibe fast momentan, gerade so, als ob dieselbe von einem unsichtbaren Zaume gebremst würde. Wenn man nunmehr die Handhabe des Rotationsapparates dreht, um die Scheibe in Umdrehungen zu versetzen, bemerkt man einen enormen Widerstand. Um diesen Widerstand zu überwinden, muss man eine grosse Arbeit aufwenden, und diese Arbeit speichert sich alsdann in der Form von Wärme im Innern der rotirenden Scheibe auf. Der Apparat ist nicht für messende Versuche eingerichtet, er könnte jedoch leicht für

Fig. 51.



diesen Zweck abgeändert werden, und man könnte auf diese Weise eine sehr genaue Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme erhalten.

5. Die Gesetze der Induction.

Ist Q die in der Zeiteinheit in der Kette und im Leiterkreise entbundene Wärmemenge und $\Sigma\lambda$ die Summe der Widerstände, die der Strom zu überwinden hat, so gilt nach dem Joule'schen Gesetze die Gleichung:

$$J.Q = m.i^2.\Sigma\lambda \quad \quad 11)$$

Die thermoelectrischen Erscheinungen und deren Wirkungen sollen vernachlässigt werden; es kann dies geschehen, da zumeist der galvanische Strom eine unvergleichlich viel grössere Intensität besitzt. Bezeichnet ΣF die Summe der electromotorischen Kräfte der verschiedenen Bestandtheile der Kette, so gilt ausserdem nach dem Ohm'schen Gesetz die Gleichung:

$$i = \frac{\Sigma F}{\Sigma\lambda} \quad \quad 12)$$

Setzt man dies in die vorhergehende Gleichung ein, so ergiebt sich:

$$J.Q = m.i.\Sigma F \quad \quad 13)$$

Bisher haben wir keine bestimmte Entscheidung über die Wahl der Einheit getroffen, nach der die Stromintensität gemessen werden soll; nunmehr soll festgesetzt werden, dass als Intensitätseinheit derjenige Strom gewählt werden soll, welcher in der Zeiteinheit ein Aequivalent Wasser zersetzt. Nach dem bekannten Faraday'schen Gesetze weiss man, dass alsdann der Strom gleichzeitig ein Aequivalent jeder beliebigen Verbindung zersetzt, durch die er hindurchgeht. In jedem Bestandtheile der Kette wird ein Aequivalent chemischer Wirkung hervorgebracht Nennen wir K die Wärmemenge, welche in jedem Elemente der Bildung oder Zersetzung eines Aequivalentes der chemischen Wirkung entspricht, die sich dort vollzieht, so ist die Summe der Arbeiten der chemischen Kräfte in den verschiedenen Elementen in mechanischem Maasse gemessen gleich $J.\Sigma K$. Andererseits ist die Zunahme der calorischen oder kinetischen Energie, welche i Aequivalenten chemischer Wirkung entspricht, gleich $J.Q$. Die Zunahme der kinetischen oder calorischen Energie, welche einem Aequivalent entspricht, ist hiernach:

$$J.\frac{Q}{i} = J.q \quad \quad 14)$$

wenn man $\frac{Q}{i}$ der Einfachheit wegen gleich q setzt, und man erhält demnach die Gleichung:

$$J.\frac{Q}{i} = J.q = J.\Sigma K \quad \quad 15)$$

oder mit Rücksicht auf die Gleichung des Ohm'schen Gesetzes (Gl. 13):

$$J . \Sigma K = m . \Sigma F \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 16)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Wärmemenge ΣK, welche durch die Auflösung von einem Aequivalent Metall in einem Elemente entwickelt wird, proportional der electromotorischen Kraft ΣF dieses Elementes ist; selbstverständlich gilt dies nur, sofern im Leiterkeise keine Wirkungen anderer Art und keine Inductionserscheinungen stattfinden. Man kann folglich anstatt die Wärmemengen zu messen, welche durch die verschiedenen Bestandtheile einer Kette entwickelt werden, auch die electromotorische Kraft messen, was meist leichter möglich ist, sofern man nur die Wärmemenge kennt, welche durch die Auflösung eines Aequivalentes Metall in einem Elemente entwickelt wird, dessen electromotorische Kraft ebenfalls genau gemessen ist.

Zunächst soll es unerörtert bleiben, ob und welche Vortheile es darbietet calorimetrische Messungen durch Bestimmungen electromotorischer Kräfte zu ersetzen. Auch findet diese Frage weiterhin im Abschnitt E eine eingehende Besprechung. An dieser Stelle interessirt uns vielmehr die Frage, was sich an vorstehender Gleichung für Abänderungen nöthig machen, wenn in den Stromkreis ein electromagnetischer oder electrodynamischer Motor eingeschaltet ist, der mechanische Arbeit leistet. Alsdann wird eine bestimmte Menge äusserer Energie entwickelt, die durch S bezeichnet werden mag, und zwar mag in S die gesammte erzeugte mechanische Energie begriffen sein, sowohl die geleistete nützliche äussere Arbeit, als auch die, welche zur Ueberwindung der Reibung und Hervorbringung anderweiter Wirkungen erforderlich ist. Auch diesmal nehmen wir, wie schon vorher, an, dass ein Aequivalent chemischer Wirkungen im Elemente aufgewendet worden sein soll. Alsdann ist die Energie der chemischen Wirkungen: $J . \Sigma K$. Der erzeugte Strom jedoch bringt eine doppelte Wirkung hervor: er setzt die Maschine in Thätigkeit, welche eine Arbeitsmenge S beansprucht, und er entwickelt in dem gesammten vom Strome überhaupt durchflossenen Kreise eine Wärmemenge q_1. Es gilt demnach in diesem Falle die Gleichung:

$$J . \Sigma K = S + J . q_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 17)$$

Nach dem Ohm'schen und Joule'schen Gesetze muss man jedoch annehmen, dass die im gesammten Leiterkreise entwickelte Wärme stets der Summe der electromotorischen Kräfte proportional ist. Daraus folgt, da diese Wärmemenge q_1 diesmal geringer ist, dass auch die Summe der electromotorischen Kräfte um einen bestimmten Betrag gegen früher vermindert sein muss. Nennt man diese Verminderung $\Sigma \varphi$, so erhalten wir:

$$J . \Sigma K = S + m . (\Sigma F - \Sigma \varphi) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 18)$$

Durch die Bewegung der electromagnetischen Maschine vollzieht sich somit eine Reihe von Vorgängen, welche einer Verminderung der

Summe von electromotorischen Kräften äquivalent ist; zu der Summe ΣF der electromotorischen Kräfte treten entgegengesetzt wirkende electromotorische Kräfte $\Sigma\varphi$ hinzu. Auf diese Weise ist die Nothwendigkeit von Inductionserscheinungen nachgewiesen. Auch die Erfahrung bestätigt dieses Ergebniss von fundamentaler Bedeutung vollständig; die Bewegung einer magnetelectrischen Maschine vermindert die Intensität des Stromes, der durch dieselbe hindurchgeht. Schaltet man ein Galvanometer in den vom Strome durchflossenen Leiter ein, so ist der Ausschlag geringer, wenn die Maschine in Thätigkeit ist, als wenn sich dieselbe in Ruhe befindet, und die Differenz ist um so beträchtlicher, je grösser die mechanische Arbeit ist, welche die Maschine leistet, während ein Aequivalent chemischer Wirkungen im Elemente verbraucht wird.

Zufolge der früher von uns aufgestellten Gleichung 16):

$$J.\Sigma K = m.\Sigma F$$

ergiebt sich aus der zuletzt mitgetheilten Formel 18):

$$S = m.\Sigma\varphi \quad \ldots\ldots\ldots \quad 19)$$

Beziehen wir nunmehr sämmtliche Processe auf die Zeiteinheit, so müssen beide Seiten der Gleichung durch T dividirt werden, wenn T die Zeit ist, welche nothwendig ist, um ein Aequivalent chemischer Wirkung im Elemente zu verbrauchen, und berücksichtigt man gleichzeitig, dass $\frac{1}{T} = i$ ist, so ergiebt sich:

$$\frac{S}{T} = m.i.\Sigma\varphi \quad \ldots\ldots\ldots \quad 20)$$

Nennt man jedoch H die in der Zeiteinheit von der in den Stromkreis eingeschalteten Maschine geleistete Arbeit, so ist:

$$H = \frac{S}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 21$$

$$H = m.i.\Sigma\varphi \quad \ldots\ldots\ldots \quad 22)$$

Ist der Zustand des Systemes veränderlich, so gilt die Gleichung nur für ein unendlich kleines Zeitintervall und nimmt die Form an:

$$H.dt = m.i.\Sigma\varphi.dt \quad \ldots\ldots\ldots \quad 23)$$

Die Gleichung 23) gestattet $\Sigma\varphi$, d. i. die Summe der inducirten electromotorischen Kräfte, für einen beliebigen Zeitmoment zu berechnen.

Zunächst betrachten wir den Fall, dass der vom Strome durchflossene Leiter im Ganzen oder wenigstens Theile desselben sich unter dem Einflusse äusserer magnetischer Kräfte oder unter der gegenseitigen Wirkung seiner verschiedenen Theile bewegen. Wenn sich zunächst der gesammte vom Strome durchflossene Leiterkreis (die Kette mit inbegriffen) um ein Stück fortbewegt, ohne seine Gestalt zu ändern, während ein benachbarter Magnet oder ein System von Strömen auf denselben wirkt, so ist die elementare Arbeit der electromagnetischen oder electrodynamischen Kräfte (man sehe D, 1, Gl. 9, S. 625):

$$H.dt = dt.\int R.i.v.\cos\psi.ds \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 24)$$

$R.i.ds$ ist die Resultante der Wirkungen, welche im betrachteten Momente von den Strömen oder Magneten auf ein Leiterelement ds ausgeübt werden, das von einem Strome von der Intensität i durchflossen wird. Die Integration erstreckt sich alsdann auf alle Elemente des geschlossenen Stromes. Da somit i innerhalb des Integrales constant ist, so erhält man für H den Ausdruck:

$$H = i.\int R.v.\cos\psi.ds \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 25)$$

und folglich nach Gl. 22:

$$\Sigma\varphi = \frac{1}{m}.\int R.v.\cos\psi.ds \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 26)$$

Wir sind somit zum Neumann'schen Gesetze zurückgelangt, und wir finden von Neuem die Proportionalität zwischen der Intensität des inducirten Stromes und der Geschwindigkeit der Verschiebung, welche die Induction veranlasst.

Wenn jedoch die Induction lediglich dadurch entsteht, dass ein Theil des Stromkreises sich verschiebt, während der andere Theil desselben fest bleibt, so kann man die von der gegenseitigen Wirkung herrührende elementare Arbeit auch schreiben:

$$H.dt = dt.\int\int R.i^2.v.\cos\psi.ds.ds' \quad . \quad . \quad 27)$$

$R.i^2.ds.ds'$ repräsentirt alsdann die gegenseitige Wirkung zweier Stromelemente ds und ds' des ruhenden und des bewegten Theiles des Leiters.

Hieraus folgt in ähnlicher Weise, wie vorhin:

$$\Sigma\varphi = \frac{1}{m}\cdot i\int\int R.v.\cos.\psi\, ds.ds' \quad . \quad . \quad 28)$$

ein Ausdruck, welcher ebenfalls von Neumann herrührt. Die Formel zeigt, dass in diesem Falle die electromotorische Kraft der Induction proportional dem Producte aus der Stromintensität und der Geschwindigkeit ist.

Im allgemeinen Falle, in welchem gleichzeitig Deformation des Stromkreises und vollständige oder theilweise Verschiebung desselben unter der Einwirkung äusserer electrodynamischer oder magnetischer Kraftcentren stattfindet, ist die Inductionswirkung die Summe zweier den rechten Seiten der Gleichungen 26) und 28) ähnlicher Ausdrücke.

6. Die electromagnetischen und electrodynamischen Maschinen.

Während man in früherer Zeit sich fast ausschliesslich auf das Problem beschränkte, mit Hilfe electromagnetischer und electrodynamischer Anziehungen und Abstossungen kleine Arbeitsmaschinen, Motoren, zu construiren, welche durch den von einer galvanischen Kette erzeugten Strom bewegt wurden, so hat sich in neuerer Zeit das allgemeine Interesse vorzugsweise der Umkehrung dieses Problems zugewendet, nämlich der Aufgabe, die mechanische Arbeit eines Motors in electrische Energie umzusetzen. Man hat auf diese Weise Electricitätsquellen von ausserordentlicher Stärke construirt, welche zur Erzeugung electrischen Lichtes und hoher Hitzegrade, zur Hervorbringung electrochemischer Processe und zur Wiederumsetzung in mechanische Arbeit, also zur Uebertragung von mechanischer Energie von einem Orte zum anderen vielseitige Anwendung gefunden haben.

Die meisten derartigen Maschinen können gleichzeitig beiden Zwecken dienen. Setzt man dieselbe durch einen Motor in Bewegung, so entstehen Inductionsströme, welche ausserhalb der Maschine verwendet werden können. Wenn man dagegen durch die Leitungsdrähte einen kräftigen electrischen Strom in die Maschine eintreten lässt, so wird durch den Apparat die electrische Energie in mechanische Arbeit umgesetzt, und die Vorrichtung kann als Motor verwendet werden.

Natürlich sind nur solche Maschinen für beide Zwecke, sowohl für Erzeugung von Strömen, als auch für mechanische Arbeitsleistung verwendbar, welche einen stets gleichgerichteten Strom liefern, nicht aber solche, welche Inductionsströme von abwechselnder Richtung liefern (Wechselstrommaschinen).

Alle electromagnetischen und electrodynamischen Maschinen alter Construction lieferten ursprünglich alternirende Ströme, dieselben wurden jedoch, sofern es sich nicht um die Production von Wärme, Licht oder physiologischer Wirkungen handelt, in dem Moment, in dem sich ihre Richtung umkehrte, durch einen mit der Maschine verbundenen, selbstthätigen Commutator in entgegengesetzter Richtung durch den äusseren Leitungsdraht gesendet, so dass der electrische Strom ausserhalb der Maschine immer in gleicher Richtung floss. Die neueren derartigen Vorrichtungen, insbesondere die nach dem Pacinotti-Gramme'schen und nach dem von Hefner-Alteneck'schen Principe construirten Maschinen liefern dagegen nur gleichgerichtete Ströme.

Die gesammten electromagnetischen und electrodynamischen Apparate, welche zur Production von Electricität oder zur Erzeugung mechanischer Arbeit dienen, zerfallen hiernach in zwei Classen. Die erste

Classe umfasst alle Maschinen, welche, wenn sie durch einen Motor bewegt werden, alternirende Ströme liefern, die entweder alternirend zur Verwendung kommen, oder erst vor ihrer Benutzung durch einen Commutator gleichgerichtet werden, dann aber ihre Intensität periodisch ändern. In diese Classe gehören die veralteten Magnetmaschinen von Pixi, Saxton, Clarke, Ettinghausen, Petrina, Stöhrer, die Alliancemaschine, die Maschine von Méritien, der Cylinderinductor von Siemens, ferner die dynamoelectrischen Maschinen von Siemens, Siemens und Halske, Ladd, Weston, Möhring, Baur, Brush und die neueren Wechselstrommaschinen von Lontin, Gramme und Siemens und Halske.

Die zweite Classe umfasst alle Maschinen, welche bei constanter Rotationsgeschwindigkeit einen gleichstarken, gleichgerichteten Strom liefern, also solche Maschinen, welche keiner Commutatoren bedürfen, sondern nur Stromsammler, Collectoren, besitzen. Die ersten Constructionen dieser Art waren die Pacinotti'sche Ringmaschine und die mit ihr in allen wesentlichen Theilen übereinstimmende Maschine von Gramme. Als eine weitere Verbesserung auf diesem Gebiete kann man ferner die Hefner-Alteneck'sche Cylinder- oder Trommelmaschine ansehen. In diese zweite Classe gehören ferner die den vorgenannten nahe verwandten Maschinen von Schuckert, Maxim, Niaudet, Bürgin und Anderen.

Als einen anderen Eintheilungsgrund kann man die Art der Herstellung des magnetischen Feldes benutzen, in welchem sich diejenigen Theile des Leiterkreises bewegen, auf welche die Inductionswirkung ausgeübt wurde. Von diesem Gesichtspunkte aus zerfallen die sämmtlichen hierher gehörigen Apparate in drei Classen. Die erste Classe bilden diejenigen Apparate, bei welchen die verschiedenen Arten von permanenten Stahlmagneten das magnetische Feld erzeugen; diese umfasst alle älteren Maschinen, den Siemens'schen Läuteinductor und die kleinen Handmaschinen nach dem Gramme'schen und Siemens'schen System, welche zum Ersatze einer galvanischen Batterie von 4 bis 12 Bunsenelementen dienen. In die zweite Classe gehören diejenigen Maschinen, deren magnetisches Feld durch Electromagnete hergestellt wird, welche von einer ausserhalb der Maschine angebrachten Stromquelle erregt werden. Die letzte Classe endlich bilden die dynamoelectrischen Maschinen, bei welchen der die Electromagnete umkreisende Strom in der Maschine selbst mit erregt wird. In den weichen Eisenkernen der Electromagnete bleibt, nachdem dieselben einmal kräftig erregt worden sind, stets ein gewisser, schwacher Rest von Magnetismus zurück. Der ganze Leitungsdraht der Maschine bildet ein ununterbrochen fortlaufendes Ganzes und die Einrichtung des Apparates ist derart getroffen, dass die Umwindungen der Electromagnete stets nur in demselben Sinne von den erzeugten Strömen durchlaufen werden. Bei einer Bewegung der Inductionsrolle im schwachen magnetischen Felde werden in diesem Ströme erregt, diese verstärken, wenn sie den Electromagneten umkreisen, die Intensität im magnetischen Felde; dadurch wird die Inductionswirkung eine kräftigere,

und wiederum der die Electromagnete umkreisende Strom verstärkt; bei steigender Umlaufsgeschwindigkeit der Inductionsrollen werden die weichen Eisenkerne der Electromagnete bald bis zur Sättigung magnetisirt.

Auf die Beschreibung der constructiven Details und auf eine eingehende theoretische Erörterung der einzelnen Inductionswirkungen bei den verschiedenen electrischen Maschinen können wir uns hier nicht einlassen. Wir verweisen auf die einschlagende Literatur, welche noch täglich durch die Beschreibung neuer Erfindungen und die Discussion eingehender Experimentaluntersuchungen vermehrt wird [1]).

Die wichtigste Anwendung der mit Hilfe solcher Maschinen erzeugten kräftigen electrischen Ströme ist zur Zeit die Hervorbringung des electrischen Lichtes in den beiden Formen: als Flammenbogen zwischen den Kohlenspitzen der electrischen Lampe oder den Kohlenstreifen der electrischen Kerze und als Glühlicht in den Incandescenzlampen. Von einer Maschine aus werden zumeist mehrere Leuchtapparate bedient, sei es durch einfache Einschaltung neben einander oder hinter einander in demselben Stromkreise, oder sei es dadurch, dass die Inductionswirkung auf mehrere neben einander liegende Leitersysteme gleichzeitig erfolgt, dass also die Wirkung eine mehrfache ist und in jedes besondere Leitersystem ein oder mehrere Lichter eingeschaltet werden.

Eine andere wichtige Anwendung finden die electrischen Maschinen in der Galvanoplastik und in der Metallurgie; im ersten Falle, um eiserne, kupferne und messingene Werkstücken mit Ueberzügen von Nickel, Silber, Gold oder anderen Metallen zu überziehen, im anderen Falle, um Metalle aus ihren Salzlösungen in reinem Zustande zu gewinnen.

Besondere Aufmerksamkeit hat die Verkuppelung zweier dynamoelectrischer Maschinen zur Uebertragung der Arbeit eines Motors auf weite Entfernungen erregt. Durch eine stehende Dampfmaschine oder eine Wasserkraft wird mit Hilfe einer electrischen Maschine ein kräftiger Strom erregt, dieser wird durch Leitungsdrähte in eine an einem anderen Orte befindliche derartige electrische Maschine eingeführt und setzt sich dort in mechanische Arbeit um. Ein besonders interessantes Beispiel der Art ist die von der Firma Siemens und Halske erbaute electrische Eisenbahn, welche den Bahnhof Lichterfelde der Anhaltischen Bahn mit der Hauptkadettenanstalt in Gr. Lichterfelde verbindet [2]). Der im Ma-

---

[1]) Die Construction der gangbarsten magnetelectrischen und dynamoelectrischen Maschinen und ihre Verwendung in der Praxis findet man übersichtlich und gemeinverständlich beschrieben in: H. Schellen, Die magnet- und dynamo-electrischen Maschinen, Cöln, Du Mont-Schauberg 1882. A. Niaudet, Machines Electriques à Courants Continus. Auch vergleiche man die betreffenden Abschnitte in: O. Fröhlich, Die Lehre von der Electricität und dem Magnetismus (Bd. 2, von K. E. Zetzsche, Handbuch der electrischen Telegraphie) Berlin, Springer 1878, S. 278 u. s. f. und in: Müller-Pfaundler, Lehrb. der Physik und Meteorologie (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1881), Bd. 3, S. 503 bis 528 und S. 671 bis 708.

[2]) Eingehende Beschreibung der electrischen Eisenbahn sehe man in: Electrotechnische Zeitschrift, Bd. 2, S. 124 und S. 178.

schinenhause mit Hilfe einer Dampfmaschine durch eine electrodynamische Maschine erzeugte Strom wurde der einen der beiden Eisenbahnschienen mittelst eines Kabels zugeführt. Durch das diese Schiene berührende Rad gelangt der Strom in die auf dem zu bewegenden Wagen befindliche electrodynamische Maschine, durch die auf der anderen Schiene laufenden Räder tritt der Strom in die andere Schiene ein und wird von dieser nach der Stelle zurückgeführt, an welcher die den Strom erzeugende Maschine steht. Ein kurzes Kabel leitet dort den Strom von der Rückleiteschiene zur festen electrischen Maschine zurück.

Auch für Personenaufzüge, ferner um Krafttransmissionen auf grosse Entfernungen, z. B. nach den Sohlen von Bergwerken auszuführen, ist die Verbindung zweier electrischer Maschinen bereits mit grossem Erfolge benutzt worden.

7. Die Gesammtenergie und der äusserlich nutzbare Theil derselben.

Der Vorgang, um den es sich bei allen electrischen Maschinen handelt, ist also der, dass eine Electricitätsquelle entweder die potentielle Energie der chemischen Affinität von Elementen einer galvanischen Batterie oder mechanische Arbeit verbraucht; es wird dadurch Electricität producirt und dieser eine gewisse Potentialniveaudifferenz ertheilt. Diese Electricitätsmenge repräsentirt, wenn man alles in mechanischen Einheiten ausdrückt und auf die Secunde bezieht, eine Energiemenge (man sehe Gleichung 13):

$$J.Q = i.\Sigma F,$$

d. h. die Energie ist gleich dem Producte aus der in der Zeiteinheit erzeugten Electricitätsmenge, d. i. der Stromintensität i, multiplicirt mit der Potentialniveaudifferenz, d. h. der Summe der electromotorischen Kräfte ΣF. Von dieser vom Motor oder der Batterie gelieferten Gesammtenergie ist jedoch nur der Theil wirklich nutzbar, welcher der in dem äusseren Stromkreise entwickelten Wärme äquivalent ist, während die auf Erwärmung der Leitungsdrähte der electrischen Maschine oder der den Strom erzeugenden Batterieelemente verwendete Energiemenge nutzlos verloren geht. Bezeichnet man die Gesammtenergie $J.Q$, welche der Generator, also eine electrische Maschine oder eine Batterie consumirt, mit G, so ist:

$$G = i.\Sigma F = \frac{\Sigma F^2}{\Sigma \lambda} = i^2.\Sigma \lambda,$$

wenn $\Sigma \lambda$ die Summe sämmtlicher Widerstände bezeichnet.

Nutzbar ist nur der Theil der Energie, der im äusseren Theile der Leitung, sei es als Wärme, sei es als Arbeit zum Vorschein kommt. Bezeichnen wir die Summe der vom Strome ausserhalb des Generators durch-

flossenen Widerstände mit Σl, die dortselbst entwickelte, also für Heiz- und Beleuchtungszwecke nutzbare Energiemenge mit N, so ist:

$$N = i^2 . \Sigma l = \frac{(\Sigma F)^2 . \Sigma l}{(\Sigma \lambda)^2}.$$

Besitzt die Stromquelle, wie dies mehrfach der Fall ist, eine constante electromotorische Kraft E, so wird die nutzbare Energiemenge N ein Maximum, wenn $\frac{\Sigma l}{\Sigma \lambda^2}$ einen Maximalwerth erreicht. Dies aber findet statt, wenn:

$$\Sigma l = \frac{1}{2} \Sigma \lambda$$

ist, und alsdann ist:

$$N = \frac{1}{2} G.$$

Die Nutzarbeit ist beispielsweise nur Wärme bei den Glühlampen (Incandescenzlampen). Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass man die günstigsten Bedingungen erhält, wenn der Widerstand der eingeschalteten Lampe gleich der Summe aus dem Widerstande der Electricitätsquelle und der zur Lampe führenden Leitung ist.

Das Verhältniss der in äussere Arbeit umgesetzten zur überhaupt aufgewendeten Energiemenge nennt man bekanntlich nach Zeuner's Vorgang den Verwandlungscoefficient einer Maschine. Wir bezeichnen denselben mit dem Buchstaben W. Nach den von uns gewählten Bezeichnungen ist hiernach für eine electrische Maschine:

$$W = \frac{N}{G}.$$

8. Die zur Messung dienenden Einheiten.

Die hier in Betracht kommenden Grössen: Stromintensität, electromotorische Kraft und Widerstand werden bei Beurtheilung electrischer Maschinen zumeist in den Einheiten ausgedrückt, über welche man sich auf dem Internationalen Electrischen Congress im September des Jahres 1881 in Paris geeinigt hat, nämlich in Ampère, Volt und Ohm. Es ist nun die Stromintensität von 1 Ampère gleich 10^{-1} der W. Thomson-schen Centimeter-Gramm-Secunden- (cm, g, s) Einheit oder 1 Ampère gleich 10 Gauss-Weber'sche Millimeter-Milligramm-Secunden- (mm, mg, s) Einheiten. 1 Ampère ist ein Strom, welcher in einer Minute 10,54 Cubikcentimeter Knallgas (0°, 760 mm) durch Wasserzersetzung entwickelt [1]).

1 Volt ist gleich 10^8 der W. Thomson'schen (cm, g, s) und 10^{11} der Gauss-Weber'schen (mm, mg, s) Einheiten. Die electromotorische Kraft von 1 Volt ist ungefähr = 0,89 von der electromotorischen Kraft

---

[1]) 1 Ampère entwickelt in 1 Secunde 0,0000105 g Wasserstoff aus verdünnter Schwefelsäure, resp. 0,001134 g Silber aus salpetersaurer Silberlösung.

eines Daniell[1]) und ungefähr 0,54 von der electromotorischen Kraft eines Bunsen'schen Bechers.

1 Ohm ist gleich 10^9 der W. Thomson'schen (cm, g, s) und 10^{11} der Gauss-Weber'schen (mm, mg, s) oder 1,0493 Siemens-Einheiten[2]).

Bei diesen Einheiten gilt immer das Ohm'sche Gesetz

$$\text{Stromintensität (in Ampères)} = \frac{\text{electromotorische Kraft (in Volts)}}{\text{Widerstand (in Ohms)}}.$$

Die bei electrischen Maschinen in Betracht zu ziehenden Arbeitsleistungen werden zumeist in Pferdestärken angegeben.

Eine deutsche Pferdestärke[3]) ist eine Arbeit von 75 Kilogrammmeter pro Secunde und entspricht einer Wärmemenge von $\frac{75}{425} = 0{,}1765$ Calorien pro Secunde.

Bezeichnen wir die in Thomson'schen (g, cm, s) Einheiten ausgedrückten Grössen durch die einmal von uns gewählten Buchstaben i, ΣF, $\Sigma\lambda$ in runden Klammern und die in Ampère, Volt und Ohm ausgedrückten Werthe derselben Grössen durch die nämlichen Buchstaben mit eckigen Klammern, so ist zunächst, nach der von uns vorhin mitgetheilten Beziehung:

$$\left.\begin{array}{ll} [i] = (i)\,.\,10^{-1} & (i) = [i]\,.\,10^{1} \\ [\Sigma F] = (\Sigma F)\,.\,10^{8} & (\Sigma F) = [\Sigma F]\,.\,10^{-8} \\ [\Sigma\lambda] = (\Sigma\lambda)\,.\,10^{9} & (\Sigma\lambda) = [\Sigma\lambda]\,.\,10^{-9} \end{array}\right\} \quad . \; . \; . \quad 29)$$

$$[i] = \frac{[\Sigma F]}{[\Sigma\lambda]} \qquad (i)\,.\,10^{-1} = \frac{(\Sigma F)\,.\,10^{-8}}{(\Sigma\lambda)\,.\,10^{-9}} \text{ folglich } (i) = \frac{(\Sigma F)}{(\Sigma\lambda)}$$

In der Gleichung:

$$(i)^2\,.\,(\Sigma\lambda) = (G)$$

ist (G) die Energie des Stromes in (g, cm, s) Arbeitseinheiten, in Ergs, gegeben. Das Erg aber ist die Arbeit, welche die (g, cm, s) Krafteinheit, das Dyn, auf einem Wege gleich der Längeneinheit, gleich 1 cm leistet. Das Dyn aber ist die Kraft, welche der Masse eines Grammes in der Secunde eine Beschleunigung von 1 cm ertheilt. Die Kraftgrösse, welche wir gewöhnlich mit 1 Gramm bezeichnen, ist eine Kraft, welche der Masse eines Grammes pro Secunde die Beschleunigung von 980,9 cm ertheilt, also ist die Kraft eines Grammes gleich 980,9 Dyns, eines Kilogrammes $= 980{,}9\,.\,10^3$ Dyns. Die Arbeit von einem Kilogrammmeter ist gleich $980{,}9\,.\,10^3\,.\,10^2 = 9{,}809\,.\,10^7$ Ergs. Demnach ist eine deutsche Pferdekraft gleich $75\,.\,980{,}9\,.\,10^5 = 735{,}7\,.\,10^7$ Ergs pro Secunde. Die Gesammtenergie G in Pferdestärken ist also:

$$G = \frac{(G)}{735{,}7\,.\,10^7}$$

1) 1 Daniell = 1,124 Volt.

2) Genauer: 1 Ohm $= 1{,}0196\,.\,10^9$ Thomson'sche Einheiten.

3) Eine englische Pferdestärke ist: 76,041 Kilogrammmeter pro Secunde.

Wird die Gesammtenergie in Ampères, Volts und Ohms ausgedrückt, so muss man das Product

$$[i]^2\ [\Sigma\lambda]$$

mit $(10^{-1})^2 . 10^9$ multipliciren, um es in Thomson'sche Einheiten umzurechnen. Man erhält somit:

$$(G) = [i]^2 . [\Sigma\lambda] . 10^7$$

und hiernach die Gesammtenergie pro Secunde G in Pferdestärken:

$$G = \frac{[i]^2 . [\Sigma\lambda] . 10^7}{735,7 . 10^7}$$

$$G = \frac{[i]^2 . [\Sigma\lambda]}{735,7} = \frac{[i] . [\Sigma F]}{735,7} \quad . \ . \ . \ . \ . \quad 30)$$

wenn, wie schon vorhin erwähnt, $[i]$ die Stromstärke in Ampères, $[\Sigma\lambda]$ der Gesammtwiderstand in Ohms und $[\Sigma F]$ die Summe der electromotorischen Kräfte in Volts ist. Statt 735,7 gebraucht man die Zahl 9,81, wenn man G in Kilogrammmetern pro Secunde erhalten will.

Diese Grösse G braucht man nur mit dem Verhältniss der Pferdestärke zum mechanischen Wärmeäquivalent $75:425 = 0,1765$ zu multipliciren, um die pro Secunde aufgewendete Gesammtenergie in Calorien (1^0 pro 1 kg Wasser) zu erhalten. Alsdann ist diese Wärmemenge Q, welche pro Secunde in Calorien aufgewendet wird, gleich:

$$Q = 0,0002399 . [i]^2 . [\Sigma\lambda] = 0,0002399 . [i] . [\Sigma F] \quad . \ . \ . \quad 31)$$

Wählt man dagegen William Thomson'sche (g, cm, s) Einheiten, so ist der Coefficient m (man sehe S. 631, Gl. 13) $= 0,0002399 . 10^{-7}$, die pro Secunde aufgewendete Wärmemenge in Calorien ist:

$$Q = 0,00000000002399 . (i)^2 . (\Sigma\lambda) = 0,00000000002399\, (i) . (\Sigma F) \ . \quad 32)$$

wenn alle Grössen auf der rechten Seite der Gleichung in Thomsonschen (cm, g, s) Einheiten ausgedrückt sind.

9. Der Verwandlungscoefficient electrischer Maschinen mit permanenten Magneten.

Alle drei Fälle der Induction, welche wir im Absatz 6 angedeutet haben, kommen bei den electromagnetischen und electrodynamischen Maschinen vor. Welche Art solcher Apparate man immer auch behandeln mag, so ist dieselbe jederzeit der Sitz gegenseitiger Wirkungen von Strömen und Magneten, welche streben ein bewegliches System in eine Gleichgewichtslage zu bringen oder der Aenderung einer bestehenden Gleichgewichtslage sich widersetzen. Schon vorher sahen wir, dass in jeder electromagnetischen Maschine, welche eine mechanische Arbeit leistet, in Wirklichkeit ein Verlust an Wärme stattfindet. Auch die electromagnetischen und electrodynamischen Maschinen gehören daher unter

die allgemeine Gattung der Wärmemaschinen; ihre Behandlung fällt daher in das Gebiet der mechanischen Wärmetheorie.

So wie man diese Maschinen von diesem Standpunkte aus behandelt, kann auch der Verwandlungscoefficient derselben leicht bestimmt werden. So lange sich die Maschine in Ruhe befindet, gilt bekanntlich für jeden Zeitmoment die Gleichung 13) dieses Abschnittes:

$$J.Q dt = m.i.\Sigma F.dt.$$

Wenn jedoch die Maschine Arbeit leistet und beispielsweise in der Zeiteinheit die Arbeitsmenge H hervorbringt, gilt andererseits für ein beliebiges Zeitelement dt die Gleichung (man sehe Gleichung 23):

$$H.dt = m.i.\Sigma\varphi.dt.$$

Nach der früher von uns gewählten Definition, dass der Wirkungsgrad das Verhältniss der in äussere Arbeit umgesetzten zur überhaupt aufgewendeten Wärmemenge sei, ergiebt sich der Verwandlungscoefficient W:

$$W = \frac{\Sigma\varphi}{\Sigma F} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 33)$$

Dieser Coefficient nähert sich, wie wir nunmehr zeigen werden, um so mehr der Einheit, je mehr die Geschwindigkeit der Maschine wächst.

Der einfachste Fall ist der, in welchem feste Magneten auf einen beweglichen von einem Strome durchflossenen Leiter wirken. Die Stromintensität ist, während die Maschine als Motor Arbeit leistet:

$$i = \frac{\Sigma F - \Sigma\varphi}{\Sigma\lambda} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 34)$$

und ausserdem ist in diesem ersten Falle:

$$\Sigma\varphi = \frac{1}{m}\cdot\int R.v.\cos\psi.ds$$

wobei R lediglich von der gegenseitigen Lage der Magnete und des Leiterkreises abhängig ist. Lässt man nunmehr v ins Unbestimmte wachsen, so nähert sich $\Sigma\varphi$ um so mehr ΣF, denn man kann leicht einsehen, dass mit wachsendem v auch $\Sigma\varphi$ fortwährend wächst, dass aber ein Wachsthum von $\Sigma\varphi$ über ΣF hinaus keine physikalische Bedeutung hat. Ist aber die mögliche Grenze

$$\Sigma\varphi = \Sigma F$$

erreicht, so ist der Wirkungsgrad der Maschine gleich 1, aber gleichzeitig (nach Gleichung 34):

$$i = 0.$$

Der Verwandlungscoefficient einer solchen electromagnetischen Maschine der ersten Art kann demnach nur unter der Bedingung vergrössert werden, dass die in einer gegebenen Zeit geleistete Arbeit gleichzeitig abnimmt; denn mit wachsendem $\Sigma\varphi$ nimmt gleichzeitig die Intensität i des Stromes und damit auch die geleistete Arbeit H (man sehe Gl. 21) ab. Die Arbeit, welche die Maschine wirklich zu liefern im Stande ist,

nimmt demnach bis zu Null ab, während der Bruchtheil der aufgewendeten Energie, welcher der äusseren Arbeit der Maschine äquivalent ist, sich um so mehr der Einheit nähert, je mehr die Geschwindigkeit, mit der man die Maschine arbeiten lässt, zunimmt. Immerhin sieht man ein, dass man bei geeignet gewählten Geschwindigkeiten noch einen namhaften Werth für die Intensität i behält und somit in Wirklichkeit noch eine ansehnliche mechanische Arbeit von der Maschine geleistet erhält und gleichzeitig doch einen Wirkungsgrad zu erreichen im Stande ist, welcher den Wirkungsgrad, der bei anderen Maschinen erzielt werden kann, wesentlich übersteigt.

Für eine bestimmte Geschwindigkeit kann der Wirkungsgrad sehr leicht gefunden werden. Ist nämlich i_0 die ursprüngliche Intensität des Stromes, wenn die Maschine nicht in Thätigkeit ist, so gilt für i_0 die Gleichung:

$$i_0 = \frac{\Sigma F}{\Sigma \lambda}$$

und ist i_1 die Intensität, welche bei der betrachteten Geschwindigkeit der Maschine noch stattfindet, so ist:

$$i_1 = \frac{\Sigma F - \Sigma \varphi}{\Sigma \lambda} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 35)$$

Daraus findet man sofort den Wirkungsgrad, denn derselbe ist:

$$W = \frac{\Sigma \varphi}{\Sigma F} = \frac{i_0 - i_1}{i_0} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 36)$$

Aus dem leicht beobachtbaren Werthe des Verhältnisses der Stromintensitäten, welche während der Ruhe und während der Arbeit der Maschine stattfinden, kann man somit leicht in jedem Falle den Verwandlungscoefficient eines electromagnetischen Motors berechnen. Handelt es sich bei einer electromagnetischen Maschine nur um die Leistung irgend welcher mechanischer Arbeiten, so ist die gesammte Energiemenge U nutzlos, welche zur Erwärmung des Leitungsdrahtes dient, diese ist:

$$U = m . i_1^2 . \Sigma \lambda \quad \ldots \ldots \ldots \quad 37)$$

In der Praxis wirken natürlich ausserdem die nämlichen Umstände vermindernd auf den Wirkungsgrad, welche sich auch bei anderen Maschinen geltend machen. Zu diesen allgemeinen Unvollkommenheiten kommen jedoch im vorstehenden Falle noch neue, nämlich Funkenbildungen, Veränderungen der Oberfläche an den Stellen, an welchen die Commutation des Stromes stattfindet, und besonders das Warmwerden des Eisens der Electromagnete.

Von verschiedenen Autoren, so auch besonders von Joule und Müller, ist nachgewiesen worden, dass der Grad von Magnetismus, den eine weiche Eisenstange annehmen kann, begrenzt ist. Vermehrt man die Intensität des magnetisirenden Stromes, so nimmt der Magnetismus

der Stange minder rasch zu, als die Stromintensität und strebt einem endlichen Maximalwerthe zu. Nach den zuerst von Ampère ausgesprochenen Ansichten denkt man sich, dass die elementaren Bestandtheile einer weichen Eisenstange bereits Magnete sind, die jedoch, so lange die Stange unmagnetisch ist, regellos durch einander liegen und in keiner Weise gerichtet sind. Der Vorgang des Magnetisirens wird von ihm als ein gemeinsames Richten der bereits bestehenden Magnete aufgefasst. Je vollkommener der Parallelismus dieser Elementarmagnete ist, um so stärker wird die Intensität des Magnetismus, und dieser hat das mögliche Maximum erreicht, wenn alle Elementarmagnete einander gleichsinnig parallel sind. Der Vorgang des Magnetisirens gestaltet sich hiernach zu einem rein mechanischen, und bekanntlich ist diese Auffassung durch die Beobachtungen G. Wiedemann's vollständig bestätigt worden, welcher die wechselseitigen Beziehungen zwischen Torsion, Stössen etc. einerseits und Magnetismus andererseits untersuchte und dadurch nachwies, dass der elementare Vorgang in jedem Falle eine moleculare Verschiebung ist. Diese molecularen Verschiebungen sind in Eisen, welches nicht ganz weich ist, mit Reibungen verknüpft, welche durch eine Wärmeentwickelung in dem der Magnetisirung unterworfenen Eisen angezeigt wird. Diese Wärmemenge hat aber alsdann ebensogut ihre Ursache in den Vorgängen, welche die Bewegung der Maschine veranlassen; sie muss daher ebensogut als ein Arbeitsverlust angesehen werden, und zwar ist derselbe, wie die Erfahrung gelehrt hat, nicht unerheblich.

Durch Verwendung von vollkommen weichem Eisen, welches man gelegentlich besonders für solche Zwecke präparirt hat, vermindert man diese Art von Verluste allerdings ausserordentlich. Trotzdem ist selbst dann die Verwendung electromagnetischer Maschinen für Arbeitsleistungen von rein praktischen Gesichtspunkten aus im Allgemeinen nicht vortheilhaft, wenn die chemische Affinität, die in einer Batterie consumirt wird, die bewegende Kraft der Maschine liefert. Der electrische Strom einer galvanischen Batterie ist viel zu theuer [1]), als dass die aus einer galvanischen Kette stammende Wärme für die Erzeugung von Arbeit in der Praxis irgend welche Aussicht hätte, andere Arten Arbeit zu erzeugen, zu verdrängen, trotz der Vollkommenheit, mit welcher diese Maschinen solche Wärme in Arbeit umzusetzen im Stande sind. Ganz anders freilich gestaltet sich, wie wir im Folgenden sehen werden, das Verhältniss, wenn der Strom selbst wieder durch eine electromagnetische oder electrodynamische Maschine erzeugt wird, deren Strom seine Ursache in consumirter mechanischer Kraft hat.

---

[1]) Man sehe Capitel 12, S. 655 u. f.

10. Der Verwandlungscoefficient electrischer Maschinen, welche als Motoren gebraucht werden.

Der Nachweis, dass mit wachsender Grösse der relativen Bewegung des Inductors und des Inducenten der Wirkungsgrad sich der Grenze 1 nähert, muss für alle drei im Vorhergehenden von uns unterschiedenen Fälle geführt werden.

Der einfachste und daher zuerst von uns untersuchte Fall war der, dass feste Magneten auf einen beweglichen von einem Strome durchflossenen Leiter wirken.

Diesen haben wir bereits soeben vollständig erledigt.

Zu dieser Art gehören übrigens nicht nur diejenigen Maschinen, welche lediglich feste Stahlmagnete besitzen, sondern man muss dahin auch solche Vorrichtungen zählen, in welchen an Stelle der Stahlmagnete, Electromagnete treten, welche durch besondere Batterien oder electrische Maschinen erregt werden, deren Energieconsum für die vorstehenden Betrachtungen nicht in Rechnung gezogen zu werden braucht. Nur ist hierbei zu beachten, dass die Theorie solcher Maschinen nur insoweit inbegriffen ist, als die Ströme, welche die Kerne des Electromagneten umkreisen, so kräftig sind, dass man die geringen Intensitätsänderungen vernachlässigen kann, welche in ihnen durch die Bewegung der von Strömen durchflossenen bewbeglichen Leiter hervorgerufen werden.

Wir betrachten den Fall, dass eine Electricitätsquelle, der Generator, einen Strom liefert und dieser durch eine electrische Maschine in Arbeit umgesetzt wird.

Der zweite Fall, der von uns betrachtet wurde, war der, dass die festen und die beweglichen Theile der Maschine von demselben Strome des Generators durchflossen werden. Auch hier gilt alsdann die Gleichung 34):

$$i = \frac{\Sigma F - \Sigma \varphi}{\Sigma \lambda}$$

und in diesem Falle war (man sehe Gleichung 28):

$$\Sigma \varphi = \frac{1}{m} . i . \int \int R . v . \cos \psi . ds . ds'.$$

Setzt man dies in die vorhergehende Gleichung ein und reducirt auf i, so ergiebt sich:

$$i = \frac{\Sigma F}{\Sigma \lambda + \frac{1}{m} . \int \int R . v . \cos \psi . ds . ds'} \quad . \quad . \quad . \quad 38)$$

Das Doppelintegral wächst, sofern v ins Unendliche zunimmt, ebenfalls zu einem unendlich grossen Betrage, und man erhält somit für einen unendlich grossen Betrag von v abermals für i den Werth Null.

Der Verwandlungscoefficient W war, wie wir schon im vorhergehenden Paragraphen zeigten:

$$W = \frac{\Sigma\varphi}{\Sigma F}.$$

Sowie nun $i = 0$ ist, folgt unmittelbar aus Gleichung 34):

$$i.\Sigma\lambda + \Sigma\varphi = \Sigma F,$$

$$\frac{\Sigma\varphi}{\Sigma F} = 1$$

und somit

$$W = 1.$$

Der dritte zusammengesetzteste Fall ist der, welcher bei electrodynamischen Maschinen stattfindet. Es ist dies derjenige, in dem ein System beweglicher Electromagneten sich vor einem System fester Electromagneten bewegt und beide Systeme von einem und demselben Strome durchflossen werden. Auch hier ist selbstverständlich (man sehe Gleichung 7):

$$H = m.i.\Sigma\varphi.$$

Hierin repräsentirt H die Arbeit der äusseren Kräfte, und diese besteht aus drei verschiedenen Theilen.

Einen ersten Antheil geben die gegenseitigen Wirkungen der bewegten und der nicht bewegten Theile des vom Strome durchflossenen Leiters, dieser besitzt die Grösse:

$$i^2.\int\int R.v.\cos\psi.ds.ds'.$$

Ein zweiter Theil rührt her von der Wirkung der festen Electromagneten auf die beweglichen Leitertheile. Bezeichnet $f(i)$ die Function, nach welcher die Kraft des Electromagneten von der Stromintensität abhängt, so ist die Arbeit, welche in der Wirkung eines festen Electromagneten auf einen beweglichen Leitertheil ihren Ursprung hat, gleich:

$$i.f(i).\int S.u.\cos.\chi.ds.$$

Hierin bezeichnet $S.ds$ die Wirkung, welche ein Electromagnet von der Einheit der Wirkung auf ein Stromelement ds ausübt, welches von einem Strome durchflossen wird, dessen Intensität gleich 1 ist. u bedeutet die relative Geschwindigkeit des Electromagneten in Bezug auf den beweglichen Leiter und χ den Winkel, den die Kraftrichtung $S.ds$ mit der Richtung der Verschiebung einschliesst. Für jeden festen Electromagneten muss ein derartiger Ausdruck gebildet werden. Der zweite Theil der gesuchten Arbeit erhält demnach die Form:

$$i.\Sigma\left[f(i).\int S.u.\cos\chi\right].ds,$$

wobei die Summation Σ sich auf sämmtliche feste Electromagneten erstreckt. Der dritte Theil endlich, der bei weitem beträchtlichste, ist derjenige, welcher sich auf die gegenseitige Wirkung der beweglichen und festen Electromagnete bezieht. Jeder bewegliche Electromagnet giebt zwei Ausdrücke von der Form:

$$f_p(i) . f_q(i) . U . w . \cos\theta.$$

$f_p(i)$ bezeichnet die magnetische Intensität des betrachteten beweglichen Electromagneten, $f_q(i)$ die Intensität des auf ihn wirkenden übrigen magnetischen Systems. U ist die Wirkung, welche stattfinden würde, wenn die magnetische Wirkung sowohl des beweglichen als des übrigen Systemes der Electromagnete gleich 1 wäre. w ist die relative Geschwindigkeit des beweglichen Electromagneten in Bezug auf das System und θ der Winkel dieser Bewegung und der Wirkung U. Jeder bewegliche Magnet liefert für jeden seiner Pole einen solchen Ausdruck. Alle diese Wirkungen müssen für alle Electromagneten summirt werden, und man erhält den dritten Theil der gesuchten Arbeit gleich:

$$\Sigma[f_p(i) . f_q(i) . U . w . \cos\theta].$$

Hiernach erhält man zur Bestimmung von $\Sigma\varphi$ aus

$$H = m . i . \Sigma(\varphi)$$

die Gleichung:

$$\Sigma\varphi = \frac{1}{m} \cdot i . \int\int R . v . \cos\psi . ds . ds' + \frac{1}{m} \cdot \Sigma\left[f(i) . \int S . u . \cos\chi .\right] ds$$

$$+ \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{i} \Sigma[f_p(i) . f_q(i) . U . w . \cos\theta] \quad \ldots\ldots\ldots \quad 39)$$

Die Functionen $f(i)$ besitzen bekanntlich sämmtlich die Eigenschaft, dass, je mehr sich i der Null nähert, um so mehr $f(i)$ dem Argumente i proportional wird. Hiernach nähert sich der Quotient $\frac{f(i)}{i}$ mehr und mehr einer bestimmten Grenze, je mehr i selbst der Grenze Null zustrebt.

Hiernach kann man abkürzungsweise für $\Sigma\varphi$ schreiben:

$$\Sigma\varphi = i . M + i . F_1(i) + i . F_2(i) \quad \ldots\ldots \quad 40)$$

oder noch einfacher:

$$\Sigma\varphi = i . \Phi(i) . \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 41)$$

wobei $\Phi(i)$ eine Function der Stromintensität ist, welche für $i = 0$ nicht verschwindet, und die ins Unendliche wächst, wenn die Geschwindigkeit unendlich gross wird.

Setzt man dies in die schon mehrfach benutzte allgemeine Gleichung

$$i = \frac{\Sigma F - \Sigma\varphi}{\Sigma\lambda} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 42)$$

ein, so erhält man:

$$i = \frac{\Sigma F - i.\Phi(i)}{\Sigma \lambda} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 43)$$

und hieraus:

$$i = \frac{\Sigma F}{\Sigma \lambda + \Phi(i)} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 44)$$

Hieraus erkennt man, dass der Strom für wachsende Geschwindigkeit mehr und mehr bis ins Unbegrenzte zunimmt. i selbst aber nähert sich dann um so mehr der Grenze Null.

Für $i = 0$ aber wird, wie wir schon vorhin sahen,

$$\Sigma \varphi = \Sigma F,$$

und somit der Verwandlungscoefficient

$$W = \frac{\Sigma \varphi}{\Sigma F} = 1$$

für unendliche Geschwindigkeit.

11. Andere Ableitung des Verwandlungscoefficienten.

Aus vorstehenden Betrachtungen hat sich zunächst ergeben, dass, wenn man den von einer galvanischen Batterie oder einer electrischen Maschine, für beide wollen wir den gemeinsamen Namen Generator gebrauchen, erzeugten Strom sich nicht unmittelbar in Wärme umsetzen lässt, sondern ihn zu einer Arbeitsleistung verwendet, sich eine electromotorische Kraft im Leitungskreise entwickelt, welche der des Generators entgegen wirkt. Es ist dies die Kraft, welche der electromotorischen Kraft ΣF entgegengesetzt ist, die wir in den vorstehenden Capiteln mit $\Sigma \varphi$ bezeichnet haben. Diese Grösse $\Sigma \varphi$ ist die electromotorische Gegenkraft, welche die electrische Maschine, die als Motor benutzt werden soll, entwickelt, wenn sie durch den Strom des Generators in Bewegung gesetzt wird. $\Sigma \varphi$ ist die electromotorische Gegenkraft, welche sich im Lichtbogen entwickelt, wenn zwischen den Kohlenspitzen der electrischen Lampe oder den Kohlen der electrischen Kerze die Lichtentwickelung eintritt [1]). Wird jedoch der Strom des Generators benutzt, um chemische Arbeit zu leisten, so ist die electromotorische Kraft der entstehenden Polarisation die Grösse $\Sigma \varphi$, welche in Gleichung 34) auftritt.

Nutzlos verloren ist ausser dem Theile der dem Generator übertragenen Energie, welcher durch Reibung, Stösse und die den electrischen Maschinen noch besonders eigenthümlichen Nachtheile consumirt wird,

---

[1]) Die Existenz einer solchen electromotorischen Gegenkraft im Lichtbogen ist bekanntlich zuerst von Edlund nachgewiesen worden. Man sehe: Edlund, Pogg. Ann., Bd. 134, S. 280. Auch vergleiche man: Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl., Bd. 1, S. 938.

wie bereits erwähnt, auch diejenige Energie, welche in den Leitungsdrähten in Wärme umgesetzt wird. Diese Wärmemenge ist porportional der Grösse i^2, dem Quadrate der im ganzen System herrschenden Stromstärke. Je kleiner also i wird, um so geringer ist die Energiemenge, welche im Leiterkreise nutzlos in Wärme verwandelt wird. Nach Gl. 34, S. 642 aber ist:

$$i = \frac{\Sigma F - \Sigma \varphi}{\Sigma \lambda}$$

und daraus erkennt man aufs Neue, dass i um so kleiner wird, je mehr $\Sigma \varphi$, die electromotorische Gegenkraft, sich dem Maximalwerthe ΣF nähert. Dies aber ist das nämliche Resultat, zu welchem wir in dem vorigen Paragraphen auf ganz anderem Wege geführt worden waren.

Die Gesammtenergie G, welche der Generator aufnimmt, ist (in Pferdestärken, wenn i in Ampères, ΣF und $\Sigma \varphi$ in Volts und $\Sigma \lambda$ in Ohms gegeben sind):

$$G = \frac{1}{735,7}\,[i] \,.\, [\Sigma F] = \frac{1}{735,7} \cdot \frac{[\Sigma F] \,.\, \{[\Sigma F] - [\Sigma \varphi]\}}{[\Sigma \lambda]} \quad . \; . \; . \quad 45)$$

Der Theil dieser Energiemenge G, welcher durch Vermittelung der entgegengesetzt wirkenden electromotorischen Kraft in nützliche Arbeit umgesetzt wird, wir wollen ihn mit N bezeichnen, ist (ausgedrückt in Pferdekräften pro Secunde):

$$N = \frac{1}{735,7} \cdot [i]\, [\Sigma \varphi] = \frac{1}{735,7} \cdot \frac{[\Sigma \varphi] \,.\, \{[\Sigma F] - [\Sigma \varphi]\}}{[\Sigma \lambda]} \quad . \; . \; . \; . \quad 46)$$

Will man auf ähnliche Weise auch noch die nutzlos verlorene Energie $G - N$ ausdrücken, so erhält man [1]):

$$G - N = \frac{1}{735,7} \cdot [i]^2 \cdot [\Sigma \lambda] = \frac{1}{735,7} \cdot \frac{\{[\Sigma F] - [\Sigma \varphi]\}^2}{[\Sigma \lambda]} \quad . \; . \; . \quad 47)$$

Für den Verwandlungscoefficienten W der Maschine oder der Vorrichtung findet man wiederum:

$$W = \frac{N}{G} = \frac{\Sigma \varphi}{\Sigma F}$$

Diese vorstehenden Formeln sind in vielen Beziehungen sehr lehrreich. Man ersieht aus denselben, dass die in nützliche Arbeit verwandelte Energie N proportional der Stromintensität und der electromotorischen Gegenkraft ist, während der nutzlos verlorene Theil der Energie $G - N$ porportional dem Quadrate der Stromintensität im Systeme ist. Man erkennt daraus leicht, dass die Kraftübertragung um so vollkommener

---

[1]) Will man die Grössen G und N in Kilogrammmetern pro Secunde ausgedrückt haben, so braucht man blos in den Gleichungen 44), 45) und 46) den Coefficienten $\frac{1}{735,7}$ durch $\frac{75}{735,7} = \frac{1}{9,81}$ zu ersetzen.

stattfindet, je höher die electromotorische Kraft (je grösser die Spannung der Electricität) $\Sigma\varphi$ und je geringer die Stromstärke i ist.

Diesen Anforderungen wird man um so näher kommen, 1. je mehr man die relative Geschwindigkeit vergrössert, mit der sich die inducirten und inducirenden Theile des Leiters gegen einander bewegen; 2. je mehr man die Intensität der magnetischen Felder vergrössert; 3. je grösser die Drahtmassen werden, zwischen welchen inducirende Wirkungen stattfinden. Dies zeigt, dass wir unsere electrischen Maschinen nach wesentlich anderen Principien bauen müssen, als dies jetzt geschieht, wenn wir für die Umsetzung der mechanischen Energie irgend eines Motors in electrische Energie durch den Generator und Rückumsetzung in mechanische Energie oder chemische Arbeit günstige Verhältnisse erhalten wollen. Die der Zeit im Betriebe befindlichen electrischen Maschinen sind vorzugsweise gebaut, um zu zeigen, welche Massen von Wärme und Licht man mit verhältnissmässig kleinen Maschinen hervorzubringen im Stande ist; dergleichen Vorrichtungen sind aber, wie die vorstehenden Formeln lehren, für die Lösung des Problems der Uebertragung von Kraft auf electrischem Wege im höchsten Grade unwirthschaftlich. Für diese Zwecke wird man in Zukunft grosse electrische Maschinen mit grossem inneren Widerstande construiren, deren Theile sich ungemein rasch bewegen und wird für die Fortleitung der Electricität (wegen der hohen Spannung) für gut isolirte Leitungen sorgen müssen.

12. Ueber die Wirthschaftlichkeit der mit Batterien betriebenen electromagnetischen Maschinen.

Joule schätzt, dass die Production einer bestimmten Wärmemenge unter Anwendung der galvanischen Kette ungefähr 50 bis 60 Mal so theuer zu stehen kommt, als wenn man dieselbe Wärmemenge durch Verbrennung von Steinkohle erzeugt. Obgleich nun eine Dampfmaschine nur ungefähr $^1/_6$ oder $^1/_7$ der dem Dampfkessel mitgetheilten Wärme in nützliche Arbeit umsetzt und dieser Bruch noch beträchtlich kleiner wird, wenn man die auf dem Roste erzeugte Wärme in Betracht zieht, so bleiben diese Maschinen doch noch immer den electromagnetischen Motoren gegenüber bedeutend im Vortheil.

Nachstehende Betrachtung gestattet die Richtigkeit seiner Behauptung zu prüfen. Jacobi[1]) hat zuerst versucht das Arbeitsmaximum auf theoretischem Wege zu bestimmen, welches eine electromagnetische Maschine in einer gegebenen Zeit zu liefern im Stande ist. Selbstredend kann hierbei nur von rotirenden electromagnetischen Maschinen die Rede

[1]) Annales de chimie et de physique 3. Serie, Bd. 34, S. 451.

sein, nicht aber von oscillirenden, welche äusserlich und ihrer Bewegungsart nach den Dampfmaschinen nicht unähnlich sind. Die letzten arbeiten mit ungleichförmiger Geschwindigkeit und können die theoretische Maximalarbeit auch nicht annähernd leisten.

Bei allen mit gleichförmiger Geschwindigkeit arbeitenden Maschinen ist die durch Inductionswirkungen erzeugte electromotorische Gegenkraft $\Sigma\varphi$:

$$\Sigma\varphi = i.v,$$

wobei v eine Grösse ist, welche mit zunehmender Geschwindigkeit fortwährend wächst. Man hat aber (siehe Gleichung S. 34)

$$i = \frac{\Sigma F - \Sigma\varphi}{\Sigma\lambda}$$

und somit, wenn man für $\Sigma\varphi$ obigen Werth einsetzt:

$$i = \frac{\Sigma F - i.v}{\Sigma\lambda};$$

hieraus findet man:

$$i = \frac{\Sigma F}{v + \Sigma\lambda} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 48)$$

Die in der Zeit dt geleistete elementare Arbeit ist hiernach:

$$H.dt = m.v.i^2.dt$$

oder, wenn man für i seinen Werth einsetzt:

$$H.dt = \frac{m.v.(\Sigma F)^2}{(v + \Sigma\lambda)^2} \cdot dt.$$

Ist die Geschwindigkeit der Maschine durchaus gleichförmig geworden, so ist die in der Zeiteinheit geleistete Arbeitsmenge H:

$$H = \frac{m.v.(\Sigma F)^2}{(v + \Sigma\lambda)^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 49)$$

Man erhält nun das Maximum der in der Zeiteinheit geleisteten Arbeit, wenn

$$\frac{\partial H}{\partial v} = 0$$

ist.

Dies ergiebt ausgeführt die Bedingungsgleichung des Maximums:

$$[(v + \Sigma\lambda) - 2v].(v + \Sigma\lambda)^{-3} = 0.$$

Diese Gleichung wird erfüllt, wenn

$$v + \Sigma\lambda = \infty,$$

wäre, da das aber nicht möglich ist, bleibt nur die andere Wurzel brauchbar, dass nämlich die Gleichung Null wird, wenn:

$$v + \Sigma\lambda - 2v = 0,$$

oder:

$$v = \Sigma\lambda \quad \ldots\ldots\ldots \quad 50)$$

ist.

Setzt man das in Gleichung 48) ein, so erhält man die Stromintensität i', bei welcher das Maximum der Arbeit in jeder Zeiteinheit geleistet wird. Man erhält für i':

$$i' = \frac{\Sigma F}{2 \Sigma \lambda}.$$

Da nun die ursprüngliche Intensität i_0 bei ruhender Maschine, nach S. 643, Zeile 14 v. o.

$$i_0 = \frac{\Sigma F}{\Sigma \lambda}$$

ist, findet man auf diese Weise:

$$i' = \frac{1}{2} i_0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 51)$$

Soll eine electromagnetische Maschine also das Maximum der Arbeit in einer gegebenen Zeit leisten, so geschieht dies, wenn die ursprüngliche Intensität des galvanischen Stromes der treibenden Kette durch die bei der Bewegung der Maschine erzeugten Inductionsströme auf die Hälfte herabgemindert wird.

Der Umwandlungscoefficient $\frac{i_0 - i}{i_0}$ ist alsdann selbstverständlich:

$$W = \frac{1}{2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 52)$$

Gewiss hat man nicht selten die Geschwindigkeit erreicht, welche erforderlich ist, um $i = \frac{1}{2} i_0$ zu machen, und trotzdem haben sich für praktische Zwecke die durch galvanische Batterien betriebenen electromagnetischen Motoren als unzweckmässig und zu kostspielig erwiesen. Nur in einigen wenigen besonderen Fällen, in welchen es sich um Arbeitsleistungen von geringer Grösse handelt, haben dieselben mit Erfolg dauernde Anwendung gefunden. Auch haben sich electromagnetische Motoren in solchen Fällen bewährt, in welchen es sich um sehr regelmässige Bewegungen handelt, die öfters plötzlich unterbrochen und wieder aufgenommen werden müssen.

Es liegen eine Anzahl directer Messungen an electromagnetischen Maschinen vor, welche in der That zu beweisen scheinen, dass der Verwandlungscoefficient dieser Art von Motoren keine sehr grossen Werthe annimmt, welche also den geringen wirthschaftlichen Werth solcher durch galvanische Maschinen betriebenen Motoren darthuen. Selbstverständlich ist die wirklich an dem Motor auftretende, ausserhalb verwendbare Nutzarbeit noch um ein Beträchtliches geringer, als die theoretische Nutzarbeit, weil ein nicht unerheblicher Theil der Arbeit zur Ueberwindung der Reibungswiderstände verwendet wird und durch Funkenbildung an den Commutatoren in Wärme umgesetzt wird.

Als aufgewendete Wärmemenge ist, sofern der Motor durch eine

galvanische Batterie betrieben wird, die in den Elementen consumirte potentielle Energie der chemischen Affinität anzusehen.

Die von einer Batterie in der Secunde consumirte Energiemenge ist (man sehe Gl. 30, S. 641) in Pferdestärken ausgedrückt:

$$G = \frac{1}{735,7} i.n.E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 53)$$

wenn i die Stromstärke in Ampères, E die electromotorische Kraft jedes galvanischen Elementes in Volts und n die Anzahl der hintereinander verbundenen, unter sich gleichen Elemente bedeutet.

Bezeichnet N' die mit dem Dynamometer gemessene wirkliche Arbeitsleistung des Motors in Pferdestärken, so ist:

$$\frac{N'}{G}$$

der Nutzeffect des Motors.

Hat man gleichzeitig in den Leiterkreis, welcher Batterie und Motor mit einander verbindet, einen Strommesser eingeschaltet, welcher die Stromstärke abzulesen gestattet, so erhält man aus der Stromstärke i, während der Arbeitsleistung und der Stromstärke i_0, welche stattfindet, wenn die Maschine sich in Ruhe befindet, den Verwandlungscoefficienten:

$$W = \frac{i_0 - i_1}{i_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 54)$$

Wir theilen im Nachstehenden einige Versuche mit, welche A. v. Waltenhofen[1]) mit einem Krahvogl'schen Motor angestellt hat. Derselbe ist nicht unähnlich dem Pacinotti'schen Ringmotor und hat selbst bei mässiger Umdrehungsgeschwindigkeit im Vergleich zu anderen Motoren dieser Art relativ sehr günstige Resultate ergeben; weiterhin folgen noch einige Versuche von Handmann[2]) mit einem oscillirenden Egger'schen Motor.

	Anzahl der Umdrehungen pro Secunde	Stromstärke i in Ampères	Electromotorische Kraft $n.E$ in Volts	Aufgewendete Arbeit G in Pferdestärken	Aeusserlich nutzbare Arbeit N' in Pferdestärken	Verhältniss d. Nutzarbeit zur aufgewendeten Arbeit in Proc. $\frac{N'}{G}$
Krahvogl's Motor	1,33	3,79	11,4	0,0587	0,00776	13,2 Proc.
	2,17	3,42	11,4	0,0529	0,01040	19,7 "
	2,50	3,34	11,4	0,0518	0,01241	24,0 "
	5,00	2,80	11,4	0,0434	0,00871	20,0 "
	6,15	2,47	11,4	0,0383	0,00536	14,0 "
Egger's Motor		2,74	5,7	0,0212	0,00317	14,9 Proc.
		2,26	5,7	0,0175	0,00338	19,3 "
		2,85	7,6	0,0301	0,00474	15,7 "
		3,45	7,6	0,0356	0,00570	16,0 "

[1]) A. von Waltenhofen, Dingler's Journal, Bd. 183, S. 428.
[2]) R. Handmann, Der neue Egger'sche Motor, Münster 1879.

Es ist angenommen: Stromstärke in Ampères = Stromstärke in Jacobi 10,54, und electromotorische Kraft von einem 1 Bunsen-(Grove-) elemente = 1,9 Volts.

Man erkennt, dass im allergünstigsten Falle ungefähr der vierte Theil der von der Batterie consumirten Energie als nützliche Arbeit zum Vorschein kommt.

Dies wäre kein ungünstiges Verhältniss, wenn nicht die Herstellungskosten der aufgewendeten Energie G in diesem Falle ungewöhnlich hoch wären.

Aus der Formel 51)

$$G = \frac{1}{735,7} . i . n . E$$

folgt:

$$i = \frac{735,7 . G}{n . E} .$$

Nun entwickelt aber die Stromintensität von 1 Ampère 10,54 cbcm Knallgas in der Minute, also die Stromintensität von i Ampères $i . 10,54$ cbcm Knallgas. Ein Molecül (= 18 kg) Wasser, d. h. 33 515 000 cbcm Knallgas sind einem Moleciile, d. h. 65,2 kg Zink äquivalent. Bei einer Stromstärke von i Ampères werden somit $\frac{i . 10,54}{33515000}$. 65,2 kg Zink pro Minute = 0,00002047 . i . kg Zink pro Minute in jedem Elemente oder jeder der neben einander verbundenen Zellengruppen gelöst.

Für die Energiemenge G werden somit in den n Elementen der Batterie:

$$0,00002047 . i . n = \frac{0,00002047 . G . 735,7}{E} \text{ kg Zink pro Minute}$$

consumirt.

Für eine Pferdekraft ($G = 1$) beträgt somit (wenn E in Volts gegeben ist) der Zinkconsum pro Stunde:

$$\frac{0,00002047 . 735,7 . 60}{E} = \frac{0,9035}{E} \text{ kg.}$$

Das erhaltene Resultat ergiebt den bemerkenswerthen Satz, dass der zur Production einer bestimmten Arbeitsmenge bei Anwendung einer galvanischen Batterie erforderliche Zinkconsum der electromotorischen Kraft der verwendeten Elemente umgekehrt proportional ist.

Benutzt man Bunsen'sche Elemente, deren electromotorische Kraft nahezu gleich 1,9 Volts ist, so findet man den Zinkconsum pro Stunde und Pferdekraft zu: 0,475 kg.

Ausserdem werden gleichzeitig ungefähr 2 kg Salpetersäure (Dichte = 1,33) verbraucht.

Nimmt man nun an, dass die Kosten der zur Füllung der Elemente verwendeten Schwefelsäure und der Amalgamation des Zinkes, sowie die Amortisationskosten der Elemente durch die Verwerthung des entstehenden Zinkvitriols gedeckt werden, so bleiben als Aufwand stehen: die Kosten von ungefähr 0,5 kg Zink und 2 kg Salpetersäure für jede der electromagnetischen Maschinen zugeführte Pferdekraft pro Stunde.

Nimmt man nun an, dass im Mittel ungefähr 20 Proc. der in der Batterie consumirten Energiemenge am Motor als Nutzarbeit wieder erscheinen, so muss, um 1 Pferdekraft Nutzarbeit zu erhalten, der 5 fache Betrag also: 2,5 kg Zink und 10 kg Salpetersäure pro Stunde aufgewendet werden. Nimmt man den Preis von 1 kg Zink zu 1,5 Mark und den von 1 kg Salpetersäure zu 0,5 Mark an, so kostet eine Pferdekraft, erzeugt durch eine Bunsenbatterie mit Hilfe eines electromagnetischen Motors pro Stunde: 8,75 Mark.

Bei einem guten Gasmotor kostet (man sehe Bd. 2, S. 546) die Pferdekraft pro Stunde ungefähr 0,2 Mark. Mithin wäre die Arbeit eines durch eine Bunsenbatterie betriebenen Electromotors mehr als 40 Mal so theuer, als die gleiche Arbeitsleistung einer Gaskraftmaschine.

13. Die electrischen Maschinen als Electricitätsquellen.

Die Erfahrung, welche wiederholt gemacht worden war, dass es im Allgemeinen unwirthschaftlich sei durch electrische Ströme Motoren zu treiben, welche erhebliche Mengen mechanischer Arbeit zu leisten im Stande sind, liess es im Voraus als wahrscheinlich erscheinen, dass es wirthschaftlich richtiger sein werde die kostspielige Herstellung der electrischen Ströme durch Anwendung galvanischer Batterien dadurch zu ersetzen, dass man versuchte umgekehrt mechanische Arbeit in electrische Energie zu verwandeln. Schon die Erfahrungen mit den Influenzelectrisirmaschinen zeigten, dass man durch einen verhältnissmässig geringen Aufwand von mechanischer Arbeit beträchtliche Mengen electrischer Energie produciren könne. Die alten, schon lange bekannten Maschinen mit permanenten Magneten waren zu schwerfällig und bis zur Einführung des Siemens'schen T-Ankers zu wenig leistungsfähig, um eine für die Praxis bedeutsame Durchführung dieses Gedankens zu ermöglichen. Erst durch die Erfindung [1]) und Ausbildung des Principes, welches den dynamoelectrischen Maschinen zu Grunde liegt, war der Weg gefunden, dessen Verfolg jetzt zu einer ausgedehnten Anwendung der

[1]) Die Ehre der Erfindung dieses Principes gebührt zweifelsohne Werner Siemens (1866). Ihm folgte erst einige Monate später Wheatstone (1867), welcher möglicherweise den Gedanken selbstständig concipirt hatte.

electrischen Ströme in der Praxis und zu einer tiefgreifenden Umgestaltung vieler Theile der Technik zu führen beginnt.

Heute ist bereits der Zeitpunkt vorauszusehen, von welchem an die Erzeugung von Electricität durch galvanische Batterien nur auf eine sehr geringe Zahl von Fällen beschränkt sein wird. Die Theorie der electrischen Maschinen, welche als Electricitätsquellen dienen, ist bis jetzt nur in sehr rohen Grundzügen aufgestellt worden. Diese Theorie, welche wir im Nachfolgenden mittheilen, gestattet zwar den Verlauf des Hauptphänomenes an der Hand der Rechnung zu übersehen, nicht aber den Einfluss der zahlreichen secundären Erscheinungen genau zu verfolgen, welche bei diesen Maschinen stets mit auftreten.

Aus der Formel des Joule'schen Gesetzes [1])

$$J.Q = m.i^2.\Sigma\lambda$$

und dem Ohm'schen Gesetze:

$$i = \frac{\Sigma F}{\Sigma\lambda}$$

folgt unmittelbar die schon mehrfach von uns benutzte Gleichung 13), S. 631:

$$J.Q = m.i.\Sigma F,$$

d. h. die zur Erzeugung eines electrischen Stromes erforderliche Energiemenge ist proportional dem Producte aus Stromintensität und electromotorischer Kraft. In anderen Worten ausgedrückt heisst das, die Energie eines electrischen Stromes ist gleich dem Producte aus seiner Intensität und der electromotorischen Kraft des Stromerzeugers.

Wird durch Aufwendung äusserer Energie eine electrische Maschine in Bewegung gesetzt, so entsteht durch die Inductionswirkung magnetischer Systeme auf bewegte Theile des Leiters ein electrischer Strom. Die Inductionswirkung ruhender, vom Strom durchflossener Leitertheile auf bewegte ist bei fast allen electrischen Maschinen, sofern sie im Vorstehenden nicht bereits mit eingeschlossen sind, von untergeordneter Bedeutung.

Die electromotorische Kraft der Inductionswirkungen ist proportional der relativen Geschwindigkeit, mit der die Leitertheile ihre gegenseitige Lage ändern; diese aber ist, da alle derartige Bewegungen rotirende sind, proportional der Umdrehungszahl (Tourenzahl) v. Ausserdem ist die electromotorische Kraft noch proportional der Länge des Drahtes, auf welchem die Inductionswirkung ausgeübt wird, also proportional der Windungszahl n der bewegten Inductorrollen (des Ankers). Endlich aber ist die electromotorische Kraft proportional einem Coefficienten M, welcher die electromotorische Kraft der Inductionswirkung des gesammten magnetischen Systems bei der Tourenzahl 1 auf eine einzige Win-

1) Die Grösse von m für die verschiedenen Einheiten sehe man S. 641.

dung repräsentirt. Fröhlich nennt diesen für jede Maschine individuellen Coefficienten M den „wirksamen Magnetismus“.

Wählt man für M die geeigneten Einheiten, so erhält man unmittelbar:

$$i = \frac{M.n.v}{\Sigma \lambda} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 55)$$

Diese Gleichung gilt ohne Weiteres für jede electrische Maschine, deren magnetisches System unveränderlich ist.

Die Richtigkeit dieser Gleichung ist von A. v. Waltenhofen [1]) durch Versuche mit einer Siemens'schen Fünfzigmagnethandmaschine auch experimentell nachgewiesen worden. Das magnetische Feld, in welchem die Windungen des Ankers rotiren, wird durch die Wirkung von 50 permanenten Stahlmagneten hergestellt.

Wenn bei allen Versuchen mit derselben Maschine n und M unveränderlich sind, muss nach Gleichung 52 die electromotorische Kraft $M.n.v$ der Tourenzahl v proportional sein.

Versuche mit einer Siemens'schen Fünfzigmagnetmaschine.

Tourenzahl v des Inductors pro Secunde	Electromotorische Kraft $M.n.v$ in Ampères	$M.n$
1,75	2,0	1,17
3,50	4,2	1,19
1	8,2	1,17
14	16,7	1,19
21	24,9	1,19

Da die Windungszahl n eine constante Zahl ist, dürfte damit die Constanz der mit dem Namen wirksamer Magnetismus bezeichneten Grösse M zur Genüge erwiesen sein.

---

[1]) Ueber eine directe Messung der Inductionsarbeit und eine daraus abgeleitete Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme. Wiedemann's Annalen, Bd. 9, S. 81 bis 95. Die Arbeit, welche erforderlich war, um einen electrischen Strom von bestimmter Intensität zu erzeugen, wurde mit einem Federdynamometer gemessen, aus der Stromstärke i und dem Widerstand λ wurde die electromotorische Kraft E, und aus $i.E$ die erzeugte electrische Energie bestimmt, welche die Maschine erzeugt. v. Waltenhofen fand, dass, um in einem Schliessungskreise von 1 S. E. Widerstand die electromotorische Kraft von 1 Daniell zu erzeugen, 0,13 Kgm Arbeit pro Secunde erforderlich seien. Nach Thomson und Jenkin wurde angenommen, dass 788,4 Calorien in der Daniell'schen Kette dem Verbrauche der Gewichtseinheit Zink entsprechen. Hieraus bestimmte v. Waltenhofen aus der gemessenen Inductionsarbeit und der electrischen Energie das mechanische Wärmeäquivalent zu $I = 421$ kg.

Gleichzeitig erkennt man, dass die electromotorische Kraft solcher Maschinen der Tourenzahl proportional ist.

Der Form nach wird die Gleichung 52)

$$i = \frac{M.n.v}{\Sigma\lambda}$$

auch für dynamoelectrische Maschinen gültig bleiben müssen; die Grösse M jedoch, welche für Maschinen mit permanenten Magneten constant war, ist bei den dynamoelectrischen Maschinen eine Function der Stromintensität i. Bei dieser letztgenannten Art von electrischen Maschinen also ist:

$$M = f(i).$$

Man weiss nun, dass der wirksame Magnetismus eines Electromagneten nicht einfach der Stromstärke proportional ist, dass man demnach nicht $M = c.i$ setzen darf, sondern dass mit wachsender Stromstärke sich der Magnetismus asymptotisch einem Maximum, dem Sättigungszustande des Electromagneten, nähert. Der Magnetismus wächst langsamer als die Stromstärke, und diese Abweichung von der Proportionalität, welche selbst wieder von i abhängig ist, soll mit $\varphi(i)$ bezeichnet werden, so dass sich bei dynamoelectrischen Maschinen für M die Form:

$$M = c.i - \varphi(i) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 56)$$

ergiebt.

Da wir die Magnetisirungsvorgänge in ihrer Abhängigkeit von der Stromintensität überhaupt noch nicht vollkommen kennen, blieb nichts anderes übrig, als die Constante c und die Form der Function $\varphi(i)$ auf experimentellem Wege zu bestimmen. Dieser Aufgabe hat sich O. Fröhlich[1]) unterzogen. Er experimentirte mit einer grossen dynamoelectrischen Maschine von Siemens und Halske. Er veränderte Umdrehungsgeschwindigkeit v (Tourenzahl), Windungszahl n und Widerstand $\Sigma\lambda$ und maass die auftretende Stromintensität i. Diese Versuche haben gezeigt, dass die Gleichung 55) ausreichend ist, um innerhalb der Grenzen, welche bei der praktischen Verwendung derartiger Maschinen in Betracht kommen, die Beziehung zwischen den einzelnen Grössen auszudrücken.

Es ergiebt sich, dass die Stromintensität i sehr nahe als lineare Function des Quotienten $\frac{v}{\Sigma\lambda}$ angesehen werden kann. Es gilt dies natürlich nicht erst von dem Werth von v an, bei welchem, wie man sich ausdrückt, die Maschine angeht, d. h. bei welchem der remanente Magnetismus der weichen Eisenkerne der Electromagnete durch electromagnetische

---

[1]) O. Fröhlich, Versuche des Etablissements von Siemens und Halske über dynamoelectrische Maschinen und electrische Kraftübertragung und theoretische Folgerungen aus denselben. Electrotechnische Zeitschrift, Bd. 2, S. 134 und 141 und S. 170 bis 175 (1881).

Wirkungen des entstehenden Stromes verstärkt zu werden beginnt. Den Werth des Verhältnisses $\frac{v}{\Sigma\lambda}$, von dem aus die dynamoelectrische Maschine überhaupt erst Strom giebt, nennt Fröhlich: „die todten Touren".

Fröhlich setzt:

$$\frac{v}{\Sigma\lambda} = a + b.i \quad \ldots\ldots\ldots \quad 57)$$

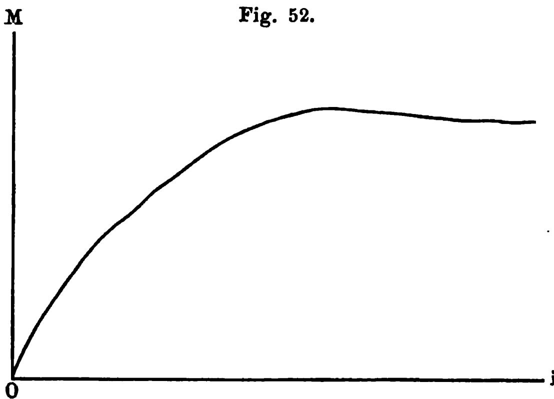
und erhält hieraus:

$$i = \frac{1}{b}\left(\frac{v}{\Sigma\lambda} - a\right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 58)$$

und hierin bedeutet nun: a die todten Touren und $\frac{1}{b}$ den Proportionalitätsfactor, nach welchem sich jenseits der todten Touren i mit dem Quotienten $\frac{v}{\Sigma\lambda}$ ändert. Was die Abhängigkeit des wirksamen Magnetismus M der dynamoelectrischen Maschinen von der Stromintensität betrifft, so zeigte sich, dass anfänglich für geringe Stromstärken M in der That fast genau proportional mit i wächst, bei grösseren Beträgen von i nähert sich jedoch M mehr und mehr einem Maximalwerthe. Statt jedoch, wie es nach theoretischen Betrachtungen zu erwarten wäre, mit immer grösseren Werthen von i auf diesem Maximalwerthe constant zu verharren, beobachteten sowohl Meyer und Auerbach [1]) als auch Fröhlich [2]) für noch grössere Werthe von i wiederum eine geringfügige Abnahme von M.

Beistehende Curve (Fig. 52) stellt diese beobachtete Abhängigkeit der Grösse M von i graphisch dar. In horizontaler Richtung sind als

Fig. 52.



Abscissen die Werthe von i, als Ordinaten die Werthe von M aufgetragen.

[1]) O. E. Meyer und F. Auerbach, Ueber die Ströme der Gramme'schen Maschine, Wiedemann's Annalen Bd. 8, S. 500.

[2]) Fröhlich a. a. O., Electrotechnische Zeitschrift, Bd. 2, S. 138.

Diese der Theorie scheinbar widersprechende Abnahme des wirksamen Magnetismus M, welche stattfindet, wenn die Stromintensität i eine gewisse Grösse übersteigt, erklärt sich dadurch, dass, wenn die Schenkel der Electromagnete, welche das intensive magnetische Feld bilden, in dem sich der Anker bewegt, bis zum Sättigungspunkte magnetisirt sind, der Strom, welcher die Ankerdrähte umkreist, mit wachsender Stromintensität in zunehmendem Maasse auf den Magnetismus der Schenkel des Electromagneten schwächend zurückwirkt und die magnetische Axe des Ankers mit wachsender Stromstärke zunehmend verdreht.

Diese Wirkungen veranlassen, wenn der Sättigungspunkt überschritten ist, einerseits eine Abnahme des wirksamen Magnetismus, andererseits macht diese Verdrehung von Anfang an eine mit wachsender Stromstärke zunehmende kleine Verschiebung der stromsammelnden Bürsten im Sinne der Bewegungsrichtung des Ankers nothwendig, wenn man das Maximum der Wirksamkeit der Maschine zu erhalten wünscht. Für den praktischen Gebrauch der Maschinen ist diese Abnahme von M für hohe Stromintensitäten jedoch ohne wesentliche Bedeutung.

Setzt man in dem Werthe von M (Gl. 55)

$$M = \frac{i}{n \cdot \frac{v}{\Sigma \lambda}}$$

für $\frac{v}{\Sigma \lambda}$ den Werth aus Gleichung 57) ein, so ergiebt sich:

$$M = \frac{1}{n} \cdot \frac{i}{a + b \cdot i} \quad \ldots \ldots \quad 59)$$

und hierin ist $\frac{1}{a}$ der Factor der ursprünglichen Proportionalität und $\frac{1}{b}$ der Maximalwerth, den schliesslich der wirksame Magnetismus erreicht. Die Abhängigkeit des wirksamen Magnetismus der Dynamomaschinen von der Stromintensität wird durch diese Formel mit einer für die meisten Fälle befriedigenden Genauigkeit dargestellt.

Auch die Richtigkeit der Gleichung 44):

$$G = \frac{1}{735{,}7} \cdot i \cdot E$$

ist von Fröhlich experimentell geprüft worden. Zu diesem Zwecke wurde die auf eine dynamoelectrische Maschine übertragene Arbeitskraft mit einem Dynamometer von Hefner Alteneck[1]) direct gemessen, ausserdem wurde die electromotorische Kraft E und die Stromintensität i gemessen. Die Arbeit, welche der Leergang der Maschine bei den

[1]) Man sehe Genaueres über diesen ebenso sinnreichen als einfachen Apparat im 2. Bande der Electrotechnischen Zeitschrift (1881), S. 229.

verschiedenen Geschwindigkeiten erforderte, war ebenfalls bestimmt worden und wurde von der vom Dynamometer angezeigten Arbeit in Abzug gebracht.

Die Ergebnisse seiner Versuche stehen mit der Formel in sehr gutem Einklange, jedoch deuteten dieselben darauf hin, dass man, um der Erwärmung der Eisenkerne der Electromagnete durch die in denselben inducirten Ströme Rechnung zu tragen, ein Correctionsglied $p.E^2$ hinzufügen müsse, so dass man erhält:

$$G = C.i.E + p.E^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 60)$$

Hierin sind C und p Constante, deren Zahlenwerthe von den gewählten Einheiten abhängen. Die Grösse von p ist ausserdem von der Beschaffenheit der Eisenkerne der Electromagnete abhängig und hat daher bei jeder Maschine einen anderen Werth.

Es gehören hierher ferner die Versuche, welche an der Ingenieurschule in Chatham[1]) über die Leistungsfähigkeit dynamoelectrischer Maschinen verschiedener Construction angestellt worden sind. Nachstehende Tabelle zeigt die Resultate derselben:

Name des Stromerzeugers	Tourenzahl v pro Minute	Kraftverbrauch A in engl. Pferdestärken G	Electromotorische Kraft E in Volts	Stromstärke i in Ampère	Producirte electrische Energie G in engl. Pferdestärken N'	Nutzeffect $\frac{N'}{G}$
2 Siemens mittlerer Grösse neben einander geschaltet	680	13,4	79,6	83,9	9,8	73
Gramme-Modell *D*	500	15,1	88,7	93,8	13,4	89
„ „ „	475	12,7	83,8	91,3	11,2	88
„ „ *C*	1200	9,5	69,9	81,2	8,1	85
2 Gramme-Modelle *A* neben einander geschaltet	875	9,6	88,7	68,8	8,4	88

Man erkennt aus diesen Versuchen, dass ungefähr 73 bis 89 Procent der von den dynamoelectrischen Maschinen aufgenommenen Arbeit als electrische Energie äusserlich nutzbar zum Vorschein kommen, und dadurch wird die Richtigkeit des am Eingange dieses Paragraphen (S. 655, Z. 14 v. u.) ausgesprochenen Gedankens durch das Experiment in überzeugendster Weise bestätigt.

---

[1]) Versuche mit electrischen Lichtapparaten seitens der Militair-Ingenieurschule in Chatham in den Jahren 1879 bis 1880. Electrotechnische Zeitschrift, Bd. 2 (1881), S. 67 bis 71 und S. 105 bis 110.

14. Die Kraftübertragung durch Verbindung zweier electrischer Maschinen.

Will man mechanische Kraft von einem Orte zum anderen übertragen und will lange Seiltransmissionen vermeiden, so eignet sich hierzu die Verbindung zweier electrischer Maschinen, welche durch Leitungsdrähte mit einander verbunden sind. Durch den Motor, dessen Kraft übertragen werden soll, setzt man eine electrische Maschine (den Generator) in Betrieb. Den Strom leitet man an dem Orte, an welchem die übertragene Kraft verwendet werden soll, in eine zweite electrische Maschine, den Receptor. Alsdann wird durch den Strom der Anker des Receptors in eine entgegengesetzte Drehung versetzt und ist im Stande, Arbeit zu leisten.

Nimmt man der Einfachheit wegen an, beide electrische Maschinen seien einander gleich, so ist der wirksame Magnetismus M und die Windungszahl n beim Generator und beim Receptor gleich; auch die Stromintensität i ist die nämliche, da beide Maschinen von demselben Strome durchflossen werden. Wir bezeichnen ferner mit: E_1 die electromotorische Kraft des Generators, mit E_2 die des Receptors, mit v_1 die Tourenzahl des Generators, mit v_2 die des Receptors, mit W den Gesammtwiderstand, mit G die am Generator aufgenommene Arbeit, mit N die am Receptor geleistete Nutzarbeit, W sei der Nutzeffect des Systemes, λ der Gesammtwiderstand der ganzen Anlage. Alsdann ist zunächst nach den von uns gewählten Bezeichnungen:

$$E_1 = n \,.\, M \,.\, v_1$$

$$E_2 = n \,.\, M \,.\, v_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 61)$$

und nach dem Ohm'schen Gesetze:

$$i = \frac{E_1 - E_2}{\lambda} = \frac{n \,.\, M}{\lambda} \cdot (v_1 - v_2) \quad \ldots\ldots \quad 62)$$

Ferner ist:

$$G = C \,.\, E_1 \,.\, i$$

und:

$$N = C \,.\, E_2 \,.\, i \quad \ldots\ldots\ldots \quad 63)$$

Hierin ist C eine von den gewählten Einheiten abhängige Constante, welche $= \frac{1}{735{,}7}$ wird, wenn die electromotorische Kraft in Volts, Stromintensität in Ampères und der Widerstand in Ohms gegeben ist.

Erweitert man in dem Ausdrucke für G in Zähler und Nenner mit

$$G = C . i^2 . \lambda \cdot \frac{E_1}{i . \lambda}$$

und ersetzt E_1 und $i . \lambda$ durch ihre Werthe aus Gl. 61) und Gl. 62), so ergiebt sich:

$$G = C . i^2 . \lambda \cdot \frac{v_1}{v_1 - v_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 64)$$

Durch ein analoges Verfahren mit Gl. 63) erhält man:

$$N = C . i^2 . \lambda \cdot \frac{v_2}{v_1 - v_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 65)$$

Die im Leiterkreise nutzlos in Wärme umgesetzte Energiemenge U ist:

$$U = C . i^2 . \lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 66)$$

Selbstverständlich ist, wie auch die Gleichungen leicht übersehen lassen:

$$G = N + U.$$

Der Wirkungsgrad W ist in diesem Falle der Quotient der am Receptor gewonnenen (übertragenen) Nutzarbeit N zu der am Generator aufgewendeten Arbeit. Es ist also:

$$W = \frac{N}{G} = \frac{E_2}{E_1} = \frac{v_2}{v_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 67)$$

Um diese einfachen Gleichungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, hat Fröhlich in den Räumen des Siemens'schen Etablissements in Berlin eine Anzahl praktischer Versuche über Kraftübertragung angestellt, bei welchen alle in Betracht kommenden Grössen sorgsam gemessen wurden [1]).

Die auf den Generator übertragene Arbeit G wurde mit Hilfe des schon früher erwähnten v. Hefner-Alteneck'schen Dynamometers (siehe S. 660) gemessen; die vom Receptor geleistete Arbeit wurde mit Hilfe eines Prony'schen Zaumes bestimmt. Die Stromstärke wurde an einem Electrodynamometer, die electromotorische Kraft an den Polen beider Maschinen durch Torsionsgalvanometer gemessen. Da ausserdem der Gesammtwiderstand λ genau bekannt war, konnte man mit Hilfe der Gleichung:

$$i = \frac{E_1 - E_2}{\lambda} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 68)$$

die Genauigkeit der einzelnen Messungen controliren.

Wir reproduciren im Nachstehenden einige von Fröhlich's Versuchen über electrische Kraftübertragung.

---

[1]) Genaueres sehe man: Electrotechnische Zeitschrift, Bd. 2 (1881), S. 172.

Widerstand in Siem. E.	Tourenzahl pro Minute		Electromotorische Kraft		Stromintensität in $\frac{\text{Daniell}}{\text{Siem. E.}}$		Aufgewendete Arbeit in Pferdestärken G		Uebertragene Arbeit in Pferdestärken N		Wirkungsgrad $W = \frac{N}{G}$	
	des Generators	des Receptors	des Generators	des Receptors	beob.	n. Gl. 68) berech.	beob.	n. Gl. 64) berech.	beob.	n. Gl. 65) berech.	beob.	n. Gl. 67) berech.
λ	v_1	v_2	E_1	E_2	i							
0,92	490	185	75,3	34,4	44,3	44,5	6,5	5,9	2,5	2,4	39 Proc.	40 Proc.
"	499	286	73,3	50,4	24,2	25,0	3,5	3,4	1,7	1,8	48 "	52 "
"	502	284	77,5	50,5	29,6	29,5	4,3	4,3	2,2	2,2	52 "	52 "
"	506	252	78,3	47,4	34,8	33,7	5,1	5,0	2,5	2,5	48 "	50 "
"	507	312	68,0	49,7	19,3	20,0	2,6	2,6	1,2	1,3	47 "	52 "
"	509	230	80,3	42,6	40,2	41,1	6,0	5,8	2,7	2,6	45 "	45 "
"	589	385	76,0	62,0	19,3	15,3	2,8	2,9	1,5	1,6	53 "	55 "
"	600	337	88,4	65,3	25,2	25,1	4,2	4,3	2,0	2,4	47 "	55 "
"	603	399	93,1	66,4	30,2	35,7	5,2	5,4	3,1	2,9	60 "	54 "
"	605	343	94,7	65,9	33,7	31,4	6,0	6,0	3,3	3,2	56 "	54 "
1,33	478	201	73,0	32,3	30,4	30,5	4,2	4,1	1,6	1,5	37 "	37 Proc.
"	490	269	73,3	38,3	26,1	26,2	3,6	3,6	1,6	1,5	44 "	42 "
"	497	171	76,6	30,2	34,6	34,8	4,9	4,9	1,7	1,6	34 "	34 "
"	501	358	57,2	37,0	15,1	15,1	1,7	1,7	0,7	0,8	41 "	46 "
"	505	298	67,7	41,5	19,6	19,6	2,7	2,6	1,2	1,2	44 "	46 "
"	522	158	81,7	25,3	42,1	42,3	6,5	6,2	1,9	1,7	28 "	27 "
"	570	355	86,9	50,7	27,0	27,1	4,5	4,5	2,1	2,0	47 "	44 "
"	594	452	66,0	45,8	15,1	15,1	2,0	2,0	0,9	0,9	44 "	47 "
"	600	357	81,4	54,8	19,9	19,9	3,2	3,2	1,4	1,5	43 "	46 "
"	603	193	95,7	36,5	44,2	44,4	7,8	7,7	2,6	2,5	34 "	33 "
"	618	321	95,5	56,6	29,8	29,9	5,2	5,5	2,5	2,5	48 "	45 "
"	620	175	98,2	33,3	48,5	48,7	8,8	8,6	2,7	2,5	31 "	29 "
1,88	494	225	64,2	33,5	18,8	16,8	2,3	2,3	0,9	0,9	38 "	40 Proc.
"	501	188	70,5	30,1	24,0	22,0	3,2	3,2	1,1	1,1	35 "	34 "
"	504	149	81,7	27,2	30,8	28,8	4,6	4,7	1,2	1,3	25 "	28 "
"	600	161	97,0	25,8	37,1	38,8	6,6	6,7	1,9	1,5	29 "	22 "
"	623	223	98,3	36,9	34,9	33,5	6,4	6,5	2,2	2,0	34 "	31 "
"	695	266	109,0	46,4	34,6	34,3	7,0	7,2	2,6	2,4	37 "	34 "
"	700	216	110,0	40,9	38,1	37,5	8,0	7,9	2,6	2,4	33 "	38 "
"	707	358	104,0	59,7	24,5	28,8	4,3	5,1	2,1	2,1	48 "	40 "
"	707	327	109,0	57,4	28,7	28,4	5,4	6,1	2,0	2,5	47 "	40 "
"	712	380	[illegible]	59,7	19,0	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Die Versuchsergebnisse zeigen im Allgemeinen eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, jedoch erscheint es auffällig, dass der Wirkungsgrad, der theoretisch sehr hohe Werthe annehmen kann, zumeist nur zwischen 40 bis 60 Proc. schwankt.

Fröhlich hat darauf hingewiesen, dass zumeist die am Dynamometer wirklich gemessene Nutzarbeit des Receptors (N beob.) kleiner als die theoretisch gefundene (N berechn.) und dagegen die electromotorische Kraft des Receptors E_2 meist durch Beobachtung grösser gefunden wird, als sie der Theorie nach sein sollte. Er vermuthet, dass die Ursache dieser Abweichungen in den Inductionsströmen (Foucault'schen Strömen) zu suchen sei, welche in dem Eisenkerne der Anker entstehen. Diese Ströme sind im Generator den Strömen in den Ankerdrähten gleichgerichtet und schwächen daher, wie diese, den wirklichen Magnetismus M und die electromotorische Kraft E_1 und vermehren die am Generator aufzuwendende Arbeit G. Entgegengesetzt verhält es sich im Receptor; dort sind diese Inductionsströme dem in den Ankerumwindungen fliessenden Strome entgegengesetzt gerichtet, sie verstärken daher den wirksamen Magnetismus und vergrössern damit die electromotorische Kraft E_2, die Nutzarbeit N wird dadurch herabgedrückt [1]).

Um diese Inductionsströme zu vermindern hat man schon mehrfach die Eisenkerne der beweglichen Anker der electrischen Maschine aus Bündeln von einander isolirter Eisendrähte hergestellt, ähnlich wie man dies schon früher bei Inductionsapparaten gethan hat.

15. Rechnungsbeispiel für die Kraftübertragung in grössere Entfernungen.

Man zweifelte längere Zeit, ob es möglich sein werde, grössere Kraftmengen auf weitere Entfernungen zu übertragen, da man fürchtete, die bedeutenden Kosten für eine lange Leitung würden die voraussichtlichen Vortheile, welche die Kraftübertragung unter Umständen darbietet, mehr als aufwiegen.

Soll nämlich eine Leitung auf eine n mal grössere Entfernung erfolgen, ohne dass gleichzeitig der Widerstand und damit der nutzlos in Wärme umgesetzte Theil der electrischen Energie ($Q = i^2 . \lambda$) vergrössert wird, so muss der Leitungsdraht einen n mal grösseren Querschnitt erhalten. Die Leitung würde, weil somit auf eine n fache Länge ein n mal grösserer Querschnitt erforderlich wäre, ein n^2 mal grösseres Ge-

[1]) Fröhlich hat auch eine Theorie der electrischen Kraftübertragung gegeben, in welcher er auf diese Ströme Rücksicht nimmt. Man sehe dieselbe: Electrotechnische Zeitschrift, Bd. 2, S. 194.

wicht des leitenden Metalles beanspruchen und somit nahezu die n^2 fachen Kosten verursachen.

Um ohne Vermehrung der Dimensionen des Leiters Kraft auf grössere Entfernungen übertragen zu können, bleibt nichts anderes übrig als, wie wir bereits früher erwähnten, die electromotorische Kraft zu erhöhen. Dies könnte einerseits dadurch geschehen, dass man, sofern es sich um eine Uebertragung auf eine n fache Entfernung handelt, n Generatoren und n Receptoren verwendet. Dieser von Thomson und Houston[1]) angedeutete Weg dürfte jedoch in der Praxis selten betreten werden. Den anderen Weg, nämlich die electromotorische Kraft dadurch zu vergrössern, dass man die Windungszahl n, respective die relative Geschwindigkeit der inducirenden Theile der Maschine erhöht, mag noch folgendes Rechnungsbeispiel erläutern.

Unter Anwendung der im Absatz 14, S. 662, dargelegten Principien hat Marcel Duprez[2]) in einem Beispiele gezeigt, dass man von 16 Pferdestärken, welche auf den Generator übertragen werden, unter geeigneten Umständen 10 Pferdestärken auf 10 Kilometer Entfernung durch einen gewöhnlichen Telegraphendraht übertragen könne. Er geht aus von den auch von uns citirten Versuchen in Chatham mit einer Gramme'schen dynamoelectrischen Maschine (Modell C). Bei derselben war bekanntlich bei 1200 Touren pro Minute die Stromstärke gleich 81,2 Ampères, die electromotorische Kraft 69,9 Volts; die consumirte Energiemenge betrug 9,52 und die hiermit erzeugte Menge electrischer Energie 8,09 Pferdestärken. Ausserdem betrug der Widerstand der Inductoren 0,15 Ohms, und der der Ringwickelung 0,06 Ohms. Wenn man nun dem Drahte, mit welchem die Electromagnete, und dem, mit welchem der Ring umwickelt ist, den fünfzigsten Theil seines Querschnittes giebt und ihn dafür 50 Mal länger macht, so wächst der Widerstand der Maschine auf den 2500 fachen Betrag, würde also den Werth von:

$$0{,}21 \times 2500 = 525 \text{ Ohms}$$

annehmen.

Nimmt man nun an, man wählt als Generator und Receptor zwei gleiche Maschinen mit derart vergrössertem Widerstande und verbindet diese durch eine 50 Kilometer lange Leitung aus gewöhnlichem Telegraphendraht, so ist alsdann der Gesammtwiderstand λ des Systems:

Widerstand des Generators	=	525 Ohms
„ „ Receptors	=	525 „
„ der Leitung 50 . 9	=	450 „
λ	=	1500 Ohms.

[1]) P. Higgs, Electric Transmission of Power, London 1879.

[2]) Electrotechnische Zeitschrift, Bd. 2, S. 433. In Folge einer Verdruckung steht der Schluss dieses Artikels nicht S. 434, sondern S. 423 a. a. O.

Damit das magnetische Feld, in welchem die Anker rotiren, ebenso wirksam ist, wie bei den Maschinen der Chatham-Versuche, muss das Product aus der Windungszahl n und der Stromintensität i dasselbe bleiben. Da nunmehr aber 50 Mal soviel Windungen vorhanden sind, so braucht die Stromintensität nur:

$$\frac{81,2}{50} = 1,624 \text{ Ampères}$$

zu betragen.

Um in einem Widerstande von 1500 Ohms eine Stromintensität von 1,624 Ampères hervorzurufen, ist nach dem Ohm'schen Gesetz eine electromotorische Kraft von:

$$E = 1500 \,.\, 1,624 = 2436 \text{ Volts}$$

erforderlich.

Da aber der Anker jetzt n mal so viel Windungen trägt wie früher, so ist auch, da M constant bleibt, die electromotorische Kraft jeder der beiden Maschinen bei gleicher Tourenzahl 50 Mal so gross, als bei den Chatham-Versuchen, d. h. sie ist bei 1200 Touren pro Minute:

$$69,9 \times 50 = 3495 \text{ Volts.}$$

Um eine Differenz der electromotorischen Kräfte von nur 2436 Volts im Leiterkreise hervorzubringen, kann die Differenz der Tourenzahl 1200 im Verhältnisse von 2436 : 3495 reducirt werden, dies giebt:

$$1200 \cdot \frac{2437}{3495} = 835,5 \text{ Touren pro Minute.}$$

Die Nutzarbeit N (siehe Gl. 65) ist der Tourenzahl des Receptors proportional, wenn die Stromstärke i und Differenz der Tourenzahl $v_1 - v_2$ constant bleibt. Für jede Tour wurde nun unter sonst gleichen Verhältnissen bei den Chatham-Versuchen eine Arbeit von 29 Kilogrammmetern geleistet[1]). Um eine Nutzarbeit N von 10 Pferdestärken, d. h. pro Secunde 750 Kilogrammmeter zu leisten, sind demnach in der Minute:

$$v_2 = \frac{750}{29} \cdot 60 = 1552 \text{ Touren}$$

des Receptors erforderlich. Da die Differenz der Tourenzahl constant bleiben muss, wenn die Differenz der electromotorischen Kräfte $E_1 - E_2$ und somit die inducirende Wirkung in beiden magnetischen Fällen und die Stromstärke i im ganzen Systeme dieselbe bleiben soll, so muss die erste Maschine:

$$v_1 = 1552 + 835 = 2387 \text{ Touren pro Minute}$$

machen. Der Generator wird dann auch pro Tour 29 Kilogrammmeter

[1]) Wenn die Eisenkerne der Electromagnete bis zur Sättigung magnetisirt sind, ist ziemlich streng die Arbeitsleistung der Tourenzahl proportional.

mechanische Arbeit consumiren und in electrische Energie umsetzen, d. h. er wird:

$$G = \frac{2387 \,.\, 29}{75 \,.\, 60} = 15{,}4 \text{ Pferdestärken}$$

consumiren.

Von diesen 15,4 Pferdestärken, welche der Generator aufnimmt, werden 10 Pferdestärken am Receptor als Nutzarbeit abgegeben, dagegen 5,4 Pferdestärken gehen verloren und erscheinen als Wärme U in beiden Maschinen und im Leitungsdrahte wieder.

Man ersieht somit, dass man mit einem theoretischen Nutzeffecte von über 60 Proc. im Stande ist die Arbeitsleistung eines Motors mittelst Verbindung zweier geeignet construirter electrischer Maschinen durch einen gut isolirten gewöhnlichen Telegraphendraht auf 50 Kilometer Entfernung zu übertragen.

E. Die mechanische Theorie der electrochemischen Erscheinungen.

1. Die Aequivalenz zwischen der vom Strome entwickelten Wärme und Arbeit und der Arbeit der chemischen Kräfte im Elemente.

Nehmen wir an, dass die in einem geschlossenen Leiter wirksame electromotorische Kraft lediglich durch ein galvanisches Element hervorgebracht werde, und dass gleichzeitig keine Inductionswirkungen im Systeme vorkommen, so ist nur die in diesem Elemente stattfindende chemische Wirkung die Ursache des Stromes, und es kann zwischen den Wirkungen dieses Stromes und der im Elemente geleisteten Arbeit der chemischen Kräfte ebenfalls eine Beziehung aufgestellt werden.

Wir nehmen an, dass der Leiter, der vom galvanischen Strome durchflossen wird, homogen sei und unbeweglich, damit thermoelectrische und Inductionswirkungen ausgeschlossen sind. Ausserdem soll vorausgesetzt werden, dass keine Unterbrechungsstelle vorhanden sei, damit kein Funken oder Lichtbogen gebildet werde, und endlich wollen wir zunächst der Einfachheit wegen auch den Fall ausschliessen, dass sich ein Electrolyt in den Leiterkreis eingeschaltet befinde. Alsdann veranlasst der Strom Wärmeentwickelungen im Leiterkreise, dieselben sind jedoch an verschiedenen Stellen des Stromkreises verschieden gross. Es muss jedoch die im gesammten vom Strome durchflossenen Leitersysteme entwickelte

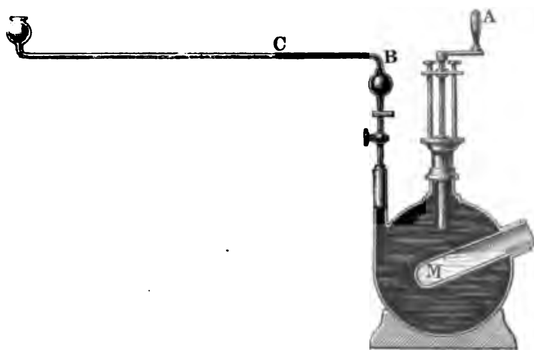
Wärmemenge der Arbeit der chemischen Kräfte, welche im Elemente thätig sind, äquivalent sein.

Dieser Gedanke ist im Princip schon mit unverkennbarer Deutlichkeit von Joule (1842) und mit vollkommener Klarheit von Helmholtz in seiner Schrift: „Das Princip von der Erhaltung der Kraft" (1847) ausgesprochen worden.

Experimentell ist dieser Satz zuerst von Joule[1]) und dann von Favre bewiesen worden. Es zeigen diese Messungen, dass die Consumtion einer bestimmten Summe chemischer Wirkungen jederzeit der Entwickelung einer bestimmten Wärmemenge entspricht, gleichgültig wie auch immer die Kette und der Leiterkreis beschaffen sein mögen, in welchen sich die beiden Erscheinungen gleichzeitig vollziehen.

Favre[2]) bestimmte zunächst die Wärmemenge, die dadurch erzeugt wird, dass sich eine gewisse Menge Zink in verdünnter Säure auflöst. Er fand diese Wärmemenge gleich gross, sowohl wenn diese Auflösung rasch stattfand, wie dies in einem Wasserstoffentwickelungsapparate der Fall ist, als auch wenn dies langsam vor sich geht, wie in einem galvanischen Element, welches als negativen Pol reines Zink oder amalgamirtes Zink enthielt. In beiden Fällen geschieht auch genau dasselbe. In einem Wasserstoffentwickelungsapparat bewegen innere Ströme die Flüssigkeit und erwärmen dieselbe entsprechend dem Joule'schen Gesetze. Wenn die electromotorische Kraft zur Erzeugung eines Stromes ausserhalb der Zersetzungszelle dient, ist die Erwärmung der Zelle genau um die Wärmemenge geringer, welche der Strom ausserhalb entwickelt.

Fig. 53.



Favre bediente sich bei seiner Experimentaluntersuchung des von uns mehrfach beschriebenen Quecksilbercalorimeters (man sehe Fig. 53)

---

1) Genaueres darüber berichtet W. Thomson in seiner vortrefflichen Abhandlung: On the mechanical theory of electrolyse. Phil. Mag. 4. Serie, Bd. 2, S. 429 bis S. 444.

2) Ann. de chim. et de phys. (1854), 3. Serie, Bd. 40, S. 293.

(vergl. Bd. 2, S. 279). Für diese Versuche tauchten jedoch mehrere Muffeln in die Quecksilbermasse hinein. Die Einrichtung und Verbindung zweier solcher neben einander liegender Muffeln, deren eine *A* ein Element, deren andere *B* Widerstände enthält, zeigt Fig. 54. Zuerst brachte Favre in eine der Muffeln ein bestimmtes Gewicht granulirtes Zink und eine ebenfalls abgewogene Menge verdünnter Schwefelsäure. Favre bestätigte auf diese Weise, was er schon früher bei seinen Untersuchungen mit Silbermann gefunden hatte, dass nämlich bei Auflösung von 1 Aequivalent = 65,2 kg Zink in verdünnter Schwefelsäure 37 360 Calorien entwickelt werden. Als hierauf in fünf Muffeln des Calorimeters, welche dieselbe Menge verdünnter Säure enthielt, fünf Smee'sche Elemente eingesetzt wurden, die aus amalgamirtem Zink und platinirtem Kupfer bestehen und durch einen kurzen, dicken Kupferdraht geschlossen wurden, fand Favre, dass für 65,2 kg aufgelöstes Zink 37 350 Calorien entwickelt worden waren. Dies beweist deutlich genug die Gleichheit der in beiden Fällen entwickelten Wärmemengen. Auch wenn mit Elementen anderer Art der Versuch wiederholt wurde, ergab sich jedesmal das nämliche Resultat.

Favre hat hierauf folgenden Versuch angestellt. Der Strom der nämlichen fünf Smee'schen Elemente wurde durch zwei kurze dicke Drähte, in welchen sich nur eine ausserordentlich geringe Wärmemenge entwickelte, nach einem kleinen electromagnetischen Rotationsapparat, einem sogenannten Froment'schen Motor, geleitet. Dieser kleine Motor wurde in einer sechsten Muffel untergebracht. Die kleinen Electromagnete des Apparates waren etwas verlängert, um die Mittheilung etwa entwickelter Wärme an das Quecksilber des Calorimeters zu erleichtern. Jeder der beiden Electromagnete bestand aus einem weichen Eisenstabe, um den Kupferdraht gewickelt ist. Jede Windung dieses Drahtes hat die Form eines flachen, nicht geschlossenen Ringes und wurde vom weichen Eisen durch ein äusserst dünnes Blatt Guttapercha getrennt. Diese Kupferringe richten ihre offenen Stellen abwechselnd nach oben und unten, und von den freien Enden ist jedesmal eine derselben innig mit einem Ende des vorhergehenden und einem des folgenden Ringes verbunden. Wenn man zunächst durch ein Hinderniss die Bewegung des Motors hemmt, erhält man wiederum für die Auflösung von 65,2 kg Zink 37 330 Calorien. Entfernt man hierauf das Hinderniss, so beginnt die Maschine zu functioniren, erreicht sehr bald eine constante Rotationsgeschwindigkeit und leistet eine Arbeit, welche gleich der Arbeit der Reibung der Maschine ist. Man sieht leicht ein, dass diese für Ueberwindung der Reibung aufgewendete Arbeit unmittelbar wieder in Wärme umgesetzt wird, und dass diese Wärmemenge der Arbeit äquivalent sein

Fig. 54.



muss. Da nun auch diese Wärmemenge innerhalb des Calorimeters entwickelt wird und sich zu der in den Elementen und Zuleitungsdrähten entwickelten Wärmemenge einfach addirt, so ist es sofort ersichtlich, dass die durch Auflösung von einem Aequivalent Zink insgesammt entbundene Wärmemenge nicht geändert werden kann. Der Versuch ergab 37 310 Calorien.

Die geringe Differenz zwischen dieser Zahl und den vorhergehenden liegt vollständig innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler.

Bei einem fünften Versuche war die Anordnung im Wesentlichen genau ebenso getroffen, wie beim vierten. An die Axe des kleinen Motors aber war diesmal ein Faden befestigt, dieser war über eine Leitrolle geführt und bewirkte, indem er sich auf der Axe aufwickelte, das Aufsteigen eines Gewichtes. Die Arbeit, welche geleistet wurde, während sich 65,2 kg Zink auflösten, betrug 262 480 Kgm und die gleichzeitig entwickelte Wärme nur 36 750 Calorien.

Nachstehende Zusammenstellung giebt eine Uebersicht sämmtlicher Resultate.

1. Unmittelbare Auflösung von 65,2 kg Zink in verdünnter Säure giebt		37 360 Cal.	Mittel: 37 340 Cal.
Der durch diese Auflösung entwickelte galvanische Strom fliesst:	2. durch einen kurzen, dicken Draht giebt	37 350 „	
	3. durch einen ruhenden magnetelectrischen Motor giebt	37 330 „	
	4. durch den Motor, der jedoch keine nützliche Arbeit hervorbringt	37 310 „	
	5. durch den Motor, welcher 262 480 Kgm Arbeit leistet		36 750 „
		Differenz	590 Cal.

Die im letzten Experimente fehlende Wärmemenge von 590 Calorien muss als das Aequivalent der geleisteten äusseren Arbeit von 262 480 Kgm angesehen werden. Hieraus findet man das mechanische Aequivalent der Wärme:

$$J = \frac{262\,480}{590} = 443\,\text{Kgm}.$$

Die geringe Abweichung von 4 Proc. von den früher von uns gefundenen Werthen des mechanischen Aequivalentes der Wärme erklärt sich vollständig aus der unvermeidlichen Unsicherheit der Messungen mit dem Quecksilbercalorimeter.

Diese Favre'schen Versuche gestatten nunmehr folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Die durch eine bestimmte Menge chemischer Wirkungen erzeugte Wärmemenge ist hinsichtlich ihrer Grösse unabhängig von dem Leiterkreise, auf welchem sich dieselbe vertheilt.

2. Wird durch den galvanischen Strom eine Maschine in Bewegung gesetzt, so wird die durch dieselbe Quantität (1 Aequivalent) chemischer Wirkungen entwickelte Wärmemenge vermindert. Diese Verminderung der entwickelten Wärmemenge tritt im ganzen vom Strome durchflossenen Systeme ein, und die verschwundene Wärme ist genau das Aequivalent der geleisteten äusseren Arbeit.

2. Theoretische Consequenzen der Favre'schen Versuche.

Auf Grund dieser Untersuchungen wird erst die Richtigkeit unserer früheren Behauptung vollkommen ersichtlich, dass die magnetelectrischen Maschinen wahre Wärmemaschinen sind. In denselben wird ein Theil der durch die chemischen Processe in der Kette entwickelten Wärme in Arbeit umgesetzt, genau so wie bei einer Dampfmaschine ein Theil der Wärme, welche die unter ihrem Kessel verbrennenden Kohlen entwickeln, sich in Arbeit verwandelt. Im einen wie im anderen Falle vollzieht sich die Umsetzung von Wärme in Arbeit nach bestimmten Gesetzen, die durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie dictirt werden. In ähnlicher Weise, wie die Betrachtung dieser Umwandlung von Arbeit in Wärme bei den Dampfmaschinen auf das eigenthümliche Verhalten des Dampfes bei seiner Expansion führte, wurden wir durch die genauere Untersuchung dieser Umwandlung von Arbeit in Wärme bei den magnetelectrischen Maschinen [1]) auf die bereits früher gefundenen Sätze über die Induction geleitet. Bei diesen Betrachtungen braucht man jedoch die Induction nicht bloss, wie dies früher immer geschehen ist, als eine empirisch gegebene Thatsache anzusehen, sondern die Inductionserscheinungen ergeben sich hierbei als eine nothwendige Consequenz der allgemeinen Grundsätze, auf welchen die mechanische Wärmetheorie beruht.

Um bei einer solchen Erörterung vollkommen streng verfahren zu können, muss die Aufgabe zunächst specialisirt und beschränkt werden. Man muss nämlich Nebenwirkungen jeder Art ausschliessen, wie z. B. die Entwickelung von Gasen an den Electroden, Auflösungen von Salzen, Concentrationsänderungen etc. [2]). Zumal der erstgenannte Vorgang ist, wie wir weiterhin sehen werden, eine ziemlich zusammengesetzte Erscheinung. Der entwickelte Wasserstoff, für den sich das Zink substituirt, legt sich zunächst, wenn wir bei der Smee'schen Kette stehen

1) Im vorhergehenden Abschnitte.

2) Eine allgemeine Behandlung dieser Vorgänge ist in neuester Zeit von Helmholtz angebahnt worden durch den Aufsatz: Die Thermodynamik chemischer Vorgänge. Mathematische und naturwissenschaftliche Mittheilungen der Berl. Akad. 1882, Heft 1, S. 7 bis 24.

bleiben, deren eine Electrode Zink, deren andere Electrode Platin ist, an das Platin an und befindet sich daselbst in dem eigenthümlichen Zustande, in welchem er die Erscheinung der Polarisation hervorbringt. Wenn sich die Gasblasen alsdann loslösen und Wasserstoffgas entweicht, dann vollzieht sich eine Umsetzung aus activen in gewöhnlichen Wasserstoff, und diese Umsetzung ist nothwendiger Weise von einem Wärmeprocess begleitet, welcher höchst wahrscheinlich mit einer Wärmeerscheinung verknüpft ist.

Dieser Uebelstand ist bekanntlich bei den sogenannten constanten Ketten fast vollkommen vermieden. Bei der Daniell'schen Kette z. B. befindet sich das Zink in einer concentrirten Zinkvitriollösung und ist durch eine poröse Thonzelle von dem Kupfer getrennt, welches seinerseits in einer concentrirten Kupfervitriollösung steht. Alsdann wird in der Zinkvitriollösung Zink durch Wasserstoff ersetzt und der Wasserstoff verdrängt Kupfer. Damit die Kupferlösung aber concentrirt bleibt, wenn sich metallisches Kupfer von dem Kupferbleche abscheidet, taucht in die Kupferlösung ein mit Kupfersulphatkrystallen und concentrirter Kupferlösung gefüllter verkehrter Glasballon. Auf diese Weise werden bekanntlich solche störende secundäre Erscheinungen wenigstens ausserordentlich vermindert.

3. Die electromotorische Kraft ist proportional der im Elemente producirten chemischen Wärme.

Wir haben ferner schon früher S. 632 den Satz mitgetheilt, der sich ebenfalls unmittelbar aus dem Princip von der Erhaltung der Energie ergiebt, dass die bei Auflösung eines Aequivalentes eines Metalles in verschiedenen Elementen entwickelten Wärmemengen proportional den electromotorischen Kräften dieser Elemente sind, sofern der den galvanischen Strom erzeugende chemische Process nicht von irgend einem secundären Vorgange begleitet ist, der eine Wärmeentwickelung oder Wärmeabsorption in sich schliesst. Von diesem Satze finden sich Andeutungen schon bei Mohr [1]). In bestimmter Form wurde er von Joule [2]) im Jahre 1841 aufgestellt, gelegentlich seiner Untersuchungen über die Wärmewirkung electromagnetischer Maschinen. Unabhängig von letzterem wurde derselbe von Helmholtz [3]) im Jahre 1847 in seiner berühmten Arbeit: „Die Erhaltung der Kraft" in unzweideutiger Weise ausgesprochen, als nothwendig bewiesen und in fruchtbringender Weise in der Wissenschaft angewendet.

---

1) F. Mohr (1837). Man sehe dieses Forschers Broschüre: Allgemeine Theorie der Bewegung und Kraft. Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn (1869), S. 102.

2) Joule, Phil. Mag. (1842), Bd. 20, S. 98.

3) Helmholtz, Erhaltung der Kraft (1847), Berlin, Reimer, S. 47.

Findet in dem gesammten vom Strome durchlaufenen Leitersysteme nur eine chemische Wirkung statt, wie dies z. B. in dem mit Zinksulphat gefüllten Daniell'schen Elemente der Fall ist, so wird die Arbeit der chemischen Affinitäten, welche in diesem Vorgange wirken, unmittelbar durch die entwickelte electromotorische Kraft gemessen. Durch eine einzige galvanometrische Messung könnte demnach diese Arbeit bestimmt werden, welche man sonst nur durch eine ziemlich complicirte calorimetrische Messung ermitteln kann. Es würde genügen, ein einziges Mal die Grösse des Coëfficienten m zu bestimmen, welcher in der Gleichung (man sehe D, 4, Gl. 16, S. 632):

$$J.\Sigma K = m.\Sigma F \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

vorkommt.

Bekanntlich stellen sich jedoch in der Praxis der Anwendung dieser Methode Schwierigkeiten entgegen, welche bis jetzt noch nicht in allen Fällen glücklich überwunden worden sind. Es sind dies besonders die Entwickelung von Gasen aus den Elementen, Auflösungen von Salzen, Dichtenänderungen und die damit zusammenhängende Variabilität der electromotorischen Kraft mit der Stromstärke [1]).

Bringt man eine Flüssigkeit in den Stromkreis, welche electrolysirbar ist, so findet eine Zersetzung derselben statt; es wird dann eine negative Arbeit der Affinität geleistet und dazu eine bestimmte Wärmemenge absorbirt. Die electromotorische Kraft vermindert sich alsdann; es entwickelt sich eine neue electromotorische Kraft, welche der vorigen entgegenwirkt, man nennt dieselbe die electromotorische Kraft der Polarisation [2]). Wenn sich während der Electrolyse durch Einwirkung eines der durch die Zersetzung entstandenen Bestandtheile auf die entsprechende Electrode die zersetzte Flüssigkeit wieder bildet, so ist die chemische Arbeit in der electrolytischen Zersetzungszelle Null, und dann findet, wie bekannt, auch keine Polarisation statt.

4. Joule's Methode, die bei chemischen Zersetzungen absorbirten Wärmemengen zu messen.

Diese Methode beruht vollständig auf der Anwendung der im Vorstehenden mitgetheilten Grundsätze. Joule hatte jedoch seiner Zeit unterlassen, die Berechtigung dieses Verfahrens nachzuweisen und die Grenzen, innerhalb deren dasselbe anwendbar ist, anzugeben. Wahrscheinlich ist deshalb dasselbe lange Zeit fast ganz unbeachtet geblieben.

In den Strom einer constanten Kette wird die zu electrolysirende Flüssigkeit eingeschaltet (wir setzen hierbei voraus, dass die Zersetzung der Flüssigkeit von keinerlei secundärer Wirkung, wie z. B. Gasentwicke-

[1]) Man vergleiche auch Capitel 22, S. 716.
[2]) Man vergleiche Capitel 13, S. 696.

lung, begleitet sei). Man misst die Wärmemenge q, welche in der Flüssigkeit entwickelt wird, während ein Aequivalent der chemischen Wirkung stattfindet. Dies kann geschehen, entweder indem man die Flüssigkeit selbst als calorimetrische Substanz benutzt, oder indem man die Zersetzungszelle in ein Calorimeter einschliesst. Hierauf ersetzt man die Zersetzungszelle durch einen Leitungsdraht, dessen Widerstand gerade so bemessen ist, dass die Stromstärke genau ebenso gross wird, wie sie vorher bei Einschaltung der Zersetzungszelle gewesen ist. Hierauf misst man ebenfalls die Wärmemenge q', welche in dem Leitungsdrahte durch ein Aequivalent chemischer Wirkung erzeugt wird. Diese zweite Wärmemenge ist grösser, als die vorige, und die Wärmemenge $q' - q$ misst die Quantität der durch die Zersetzung der electrolysirten Flüssigkeit absorbirten Wärme. Ist nämlich F die constante electromotorische Kraft der benutzten Kette und R der Widerstand der Kette selbst und der zur Herstellung des Leiterkreises erforderlichen metallischen Verbindungsstücke, bezeichnet ferner P die electromotorische Kraft der Polarisation der electrolysirten Flüssigkeit und r den Widerstand der Zersetzungszelle, so ist nach dem Ohm'schen Gesetze die Stromintensität i im ersten Falle, während der Electrolyt eingeschaltet war:

$$i = \frac{F - P}{R + r} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

und die Wärmemenge q, welche in diesem Falle in der Zersetzungszelle entwickelt wird, während im Elemente ein Aequivalent chemischer Wirkung consumirt wird, ist nach: D, Gleichung 14) (S. 631) bestimmt durch die Gleichung:

$$J.q = J.\frac{Q}{i}.$$

Nach dem Joule'schen Gesetze aber ist:

$$J.Q = m.i^2.r,$$

mithin ergiebt sich im vorliegenden Falle:

$$J.q = m.\frac{F - P}{R + r}.r \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

Im zweiten Falle ist die Stromintensität genau so gross, wie zuvor; i genügt diesmal jedoch der Gleichung:

$$i = \frac{F}{R + \varrho} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4)$$

wenn ϱ den Widerstand des anstatt der Zersetzungszelle eingeschalteten Drahtes bezeichnet. Für die Wärmemenge q', welche im Drahte erzeugt wird, während im Element ein Aequivalent chemischer Wirkung consumirt wird, erhält man auf dieselbe Weise wie vorhin:

$$J.q' = m.\frac{F}{R + \varrho}.\varrho \quad \ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

Der Unterschied dieser beiden Wärmemengen ist:

$$q' - q = \frac{m}{J} . i . (\varrho - r) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

Der in dieser Gleichung auftretende Werth ϱ ist jedoch dadurch bestimmt, dass die Stromintensität bei beiden Experimenten gleich gross ist und somit für ϱ die Gleichung gilt:

$$\frac{F}{R + \varrho} = \frac{F - P}{R + r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7)$$

hieraus ergiebt sich:

$$\varrho = \frac{F . r + P . R}{F - P} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

Setzt man dies ein, so ergiebt sich:

$$q' - q = \frac{m}{J} . i . \left(\frac{F . r + P . R}{F - P} - r \right)$$

und ausgerechnet:

$$q' - q = \frac{m}{J} . i . \frac{P . (R + r)}{F - P} .$$

Hieraus ergiebt sich mit Rücksicht auf den Werth von i Gleichung 2) sofort:

$$q' - q = \frac{m}{J} . P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9)$$

Die auf der rechten Seite der Gleichung 9) stehende Grösse $\frac{m}{J} . P$ ist somit die von dem in der Zersetzungszelle vollzogenen chemischen Processe während der Zeit absorbirte Wärmemenge, während welcher im Elemente ein Aequivalent chemischer Wirkung consumirt wurde. Da nach dem Faraday'schen Satze während der Zeit, in welcher in der Batterie ein Aequivalent chemischer Wirkung consumirt wird, der Strom in der Zersetzungszelle ein Aequivalent der Verbindung zersetzt, so ist $\frac{m}{J} . P$ auch die Wärmemenge, welche durch die Zersetzung von einem Aequivalent der electrolysirten Flüssigkeit consumirt wird. Damit ist die principielle Richtigkeit der den Joule'schen Untersuchungen zu Grunde liegenden Methode erwiesen.

Dieses Joule'sche Verfahren bleibt sogar anwendbar, wenn secundäre Processe den electrolytischen Vorgang begleiten, sofern es nämlich möglich ist, die durch diese secundären Processe entwickelten oder absorbirten Wärmemengen zu bestimmen. Man braucht alsdann diese Wärmemenge nur mit ihrem Vorzeichen zu der durch den Strom unmittelbar entbundenen Anzahl von Calorien hinzuzufügen. Die grössten Schwierigkeiten bieten, wie bereits erwähnt, in diesen Beziehungen die so häufig auftretenden Gasentwickelungen dar, da es fast unmöglich ist den calorischen Werth derselben genau zu ermitteln.

Auf diese Weise hat Joule die Wärmemenge $q' - q$ bestimmt, welche durch Zersetzung von Wasser in sehr verdünnten Salzlösungen durch einen Strom mehrerer Elemente entwickelt wird. Es wurde nur ein sehr geringer Säurezusatz verwendet, um die Störungen zu vermeiden, welche durch die bei zunehmender Concentration der Säurelösung auftretende Wärmeentwickelung veranlasst werden. Joule fand auf diese Weise fast genau dieselbe Zahl, die vor ihm Dulong, später Favre und Silbermann und in neuerer Zeit J. Thomsen für die Bildungswärme von 1 Molecül Wasser erhalten haben. Joule fand, dass, wenn ein Aequivalent, d. h. 65,2 Kg, Zink in der Batterie gelöst worden war, im Wasservoltameter 67 100 Calorien absorbirt wurden. Bekanntlich ermittelte Dulong die Wärmetönung des Wassers zu 69 200, Favre und Silbermann zu 68 900 und J. Thomsen zu 68 400 Calorien. Berücksichtigt man, dass man die absolute Genauigkeit derartiger Messungen im Allgemeinen kaum gleich 1 Proc. annehmen darf, so erkennt man aus der guten Uebereinstimmung, dass die Joule'sche Methode in der That ganz brauchbare Resultate zu liefern im Stande ist, sofern alle Vorsichtsmaassregeln zur Vermeidung von Fehlern angewendet werden.

5. Mit einem Daniell'schen Elemente kann Wasser nicht zersetzt werden.

Mit Rücksicht auf das Gesetz von der Constanz der Energie, welches sich in allen Sätzen der mechanischen Wärmetheorie wiederspiegelt, folgt aus den im Vorhergehenden aufgestellten Sätzen, dass die negativen Arbeiten der chemischen Affinitäten, welche bei der Zersetzung der Electrolyte geleistet werden, niemals grösser werden kann, als die positive Arbeit der Affinitäten, welche sich innerhalb der galvanischen Kette vollzieht. Da im Falle der Electrolyse durch eine hydroelectrische Kette immer zwei derartig entgegengesetzte Vorgänge stattfinden, resp. statzufinden streben, so ist ohne Weiteres klar, dass eine Electrolyse nicht eintreten kann, wenn die negative Arbeit, welche den Eintritt des electrolytischen Processes bedingen würde, grösser ist, als die positive Arbeit, welche gleichzeitig innerhalb des Elementes geleistet werden würde. Ein lehrreiches Beispiel dieser Art bietet die Wasserzersetzung dar.

Um ein Molecül (18 kg) Wasser zu zersetzen, sind ungefähr 68 000 Calorien erforderlich. Nach dem von Faraday gefundenen Grundsatze der Electrochemie muss aber während der Zeit, während welcher ein Molecül einer Verbindung im electrolytischen Zersetzungsapparate zerlegt wird, ein Molecül derjenigen Verbindung gebildet werden, welche im galvanischen Elemente entsteht. Bei Auflösung von einem Molecüle Zink in Schwefelsäure und Zerlegung von einem Molecül

Kupfersulphat in Kupfer und Schwefelsäure entwickeln sich aber nur 50 130 Calorien. Es ist somit unmöglich, mit einem einzigen Daniell'schen Elemente eine Wasserzersetzung herbeizuführen. Um eine Wasserzersetzung herbeizuführen würden vielmehr 1,36 Daniell'sche Elemente erforderlich sein [1]).

6. Ueber den Einfluss des Amalgamirens des Zinks in den Elementen.

Die allgemein übliche Ersetzung des gewöhnlichen Zinks durch amalgamirtes in den galvanischen Ketten hat einen doppelten Zweck. Einmal wird dadurch dem unnützen Verbrauche von Zink in den Perioden vorgebeugt, während welcher die Kette nicht geschlossen ist. Ausserdem wird die electromotorische Kraft des Elementes dadurch um einen kleinen Betrag vergrössert. Man kann daraus im Voraus vermuthen, dass beim Uebergange von amalgamirtem Zink in Zinksulphat eine etwas grössere Wärmemenge per Molecül Zinksulphat entwickelt wird, als wenn sich sonst gewöhnliches Zink in verdünnter Säure auflöst. Folgerichtig ergiebt sich daraus, dass bei dem Amalgamiren des Zinks eine Wärmeabsorption stattfinden muss [2]). Diese Schlussfolgerung führte Julius Regnauld [3]) unmittelbar zu der Beobachtung der experimentellen Thatsache, dass sich Zink beim Amalgamiren abkühle.

Das Cadmium, welches sonst in seinen Eigenschaften dem Zink bekanntlich ziemlich nahe steht, zeigt in dieser Beziehung ein entgegengesetztes Verhalten. Ersetzt man in einem Cadmiumkupferelemente gewöhnliches Cadmium durch amalgamirtes, so nimmt die electromotorische Kraft ab. J. Regnauld schloss daraus, dass bei der Entstehung von Cadmiumamalgam Wärme entwickelt werden müsse und fand auch diese Consequenz durch den Versuch vollkommen bestätigt. Derselbe Forscher hat seine Untersuchungen auf ziemlich viele Metalle ausgedehnt und fand

---

1) W. Thomson, On the mechanical theory of electrolyse. Phil. Mag. 4. Serie, Bd. 2 (1851), S. 487 berechnet W. Thomson das Verhältniss der electromotorischen Kraft der Wasserzersetzung zu der eines Daniell-Elementes gleich 1,318 : 1. Die scheinbaren Abweichungen, dass nämlich schwache Ströme lange Zeit durch Wasser hindurchgehen, finden später in dem Capitel: „Polarisation" ihre Erledigung. Man sehe auch Bd. 1, S. 121 die Notiz über electrolytische Convection.

2) Obach (Pogg. Ann. Ergbd. 7, S. 300) fand, dass Ströme entstehen, wenn man eine Zink- und eine Platinplatte durch einen Leiter verbunden in Quecksilber einsenkt. Diese Ströme sind wohl vorwiegend Thermoströme, welche durch die Wärmeabsorption bei der Amalgambildung, vielleicht aber auch Voltaströme, welche durch die chemische Einwirkung veranlasst werden. Aehnliches haben neuerdings auch Perry und Ayrton (Proc. of the Roy. Soc. Bd. 27, S. 219) und Goosens (Wiedem. Ann. Bd. 16, S. 551) beim Eintauchen von Magnesium und Platin in Quecksilber beobachtet. Beachtlich erscheint, dass sich Amalgame nicht elektrolysiren lassen.

3) Comptes rendus 1860, Bd. 51, S. 778.

in allen diesen Fällen die vorerwähnte Schlussweise in vollkommener Uebereinstimmung mit den Resultaten experimenteller Erfahrung [1]).

Regnauld glaubt beim Amalgamiren der Metalle zweierlei Vorgänge unterscheiden zu müssen, einestheils nämlich die Arbeit der chemischen Kräfte, welche bei der Verbindung der betreffenden Metalle mit Quecksilber in Frage kommen, und anderentheils eine Wärmeerscheinung, welche dem Uebergange des Metalles aus dem festen in den halbflüssigen Zustand oder der totalen Auflösung von Metall in Quecksilber entspricht. Höchst wahrscheinlich besitzen beide Wärmemengen entgegengesetztes Vorzeichen, und in dem einen Falle überwiegt die eine, in dem anderen die Wärmemenge, welche dem anderen Processe entspricht. Zink und Cadmium besitzen überdies beispielsweise, so ähnlich sich beide Elemente sonst mehrfach sind, erheblich verschiedene latente Schmelzwärme. Man kann sich leicht vorstellen, dass die Wärmemengen, welche durch die Befriedigung der chemischen Affinität der beiden Metalle zum Quecksilber entwickelt werden, nicht sehr verschieden sein mögen. Da hingegen Zink ungefähr eine doppelt so grosse latente Schmelzwärme besitzt, als das Cadmium, so wird das feste Zinkamalgam beim Schmelzen eine erheblich grössere Wärmeabsorption veranlassen als das Auflösen von festem Cadmiumamalgam. Beim Zink würde alsdann die Wärmeabsorption die entwickelte Wärme übertreffen, während beim Cadmium das Entgegengesetzte stattfindet. Die electromotorische Kraft fällt daher auch verschieden gross aus, je nachdem das Metall mit festem krystallinischen oder mit flüssigem Amalgam bedeckt ist.

7. Jul. Thomsen's Messung der gesammten im Stromkreise des Daniell'schen Elementes entwickelten Wärmemenge.

Durch eine umfängliche Experimentaluntersuchung J. Thomsen's [2]) ist überzeugend dargethan worden, dass die gesammte [3]) im galvanischen

---

[1]) Auch neuere genauere Messungen von Hockin und Taylor, Beiblätter 1879, S. 751, und zumal die Untersuchungen von A. Wright, Phil. Mag. 5. Serie, Bd. 14, S. 87 etc., haben in der Hauptsache die vorerwähnten Schlüsse bestätigt.

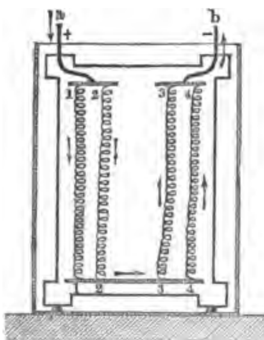
[2]) Man vergleiche: W. Thomson, Applications of the principle of mechanical effect to the measurement of electromotive forces and of galvanic resistances in absolute units. Phil. Mag. 4. Ser., Bd. 2 (1851), S. 429 bis 446 und S. 551 bis 562. W. Thomson, On the source of heat generated by the galvanic battery. Rep. of the British Assoc., Bd. 22, S. 16 (1852), u. ferner: Raoult, Ann. de chim. et de phys. 4. Ser., Bd. 4, S. 392 (1868), und J. Thomsen, Schrift. d. Gesellsch. d. Wissensch. z. Kopenhagen (5), Bd. 5, S. 153, und Wiedem. Ann. Bd. 11, S. 241 bis 269 (1880).

[3]) F. Braun (Wiedem. Ann. Bd. 5, S. 182, und Bd. 16, S. 563) behauptet: Bei jedem chemischen Processe, welcher innerhalb einer galvanischen Kette nach dem Faraday'schen Gesetze verläuft, geht ein Theil, aber auch nur ein Theil der Verbindungswärme in electrische Energie über. Weiteres darüber im Capitel 22, S. 716.

Elemente consumirte potentielle Energie der Affinität in Wärme und Electricität umgesetzt wird, sofern das galvanische Element derart angeordnet ist, dass innerhalb desselben keine chemischen Reactionen stattfinden, so lange der Stromkreis nicht geschlossen ist. Die meisten der sogenannten constanten Elemente erfüllen diese Bedingung nahezu vollkommen.

Die Untersuchung erfordert 1. die Messung der Wärmemenge, welche durch einen galvanischen Strom von willkürlicher Intensität in einem willkürlichen Widerstande in der Zeiteinheit entwickelt wird, 2. die Messung der benutzten Stromintensität in absoluten Einheiten, 3. die Messung der electromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes, bezogen auf die vorher benutzte willkürliche Stromintensität und den verwendeten Widerstand.

Fig. 55.



Die durch den galvanischen Strom entwickelte Wärmemenge wurde in einem aus Platinblech hergestellten Wassercalorimeter gemessen, welches 900 g Wasser enthielt. In diesem Calorimeter befanden sich vier nahezu gleich lange Spiralen von Platindraht, welche derart mit einander verbunden waren, (siehe Fig. 55), dass der Strom gleichzeitig durch die Spiralen 1 und 2 und hierauf gleichzeitig durch 3 und 4 hindurchging. Der Widerstand der vier Spiralen war bei dieser Anordnung ungefähr gleich dem einer einzigen Spirale, die Oberfläche dagegen, welche vom Wasser berührt wurde, war viermal so gross, als die einer einzelnen Spirale.

Die Stromstärke wurde an einer Sinusboussole gemessen, welche durch eine Zweigleitung mit dem Hauptstrome verbunden war. Um in den Leitungen ausserhalb des Calorimeters keine erheblichen Temperaturänderungen eintreten zu lassen, wurden dieselben sämmtlich aus sehr dickem Kupferdrahte hergestellt. Vor dem Versuche ging der Strom durch eine andere Platinspirale von genau gleichem Widerstande. Während der Dauer des Versuches wurde die Stromintensität durch einen Regulator auf constanter Höhe erhalten.

Bei einer Stromstärke, welche an der Boussole einen Ausschlag von 40^0 gab, fand Thomsen die Erwärmung des Calorimeters per Minute im Mittel zu $0{,}1749^0$ C. Da der Wasserwerth des Calorimeters sammt Inhalt 0,9147 kg betrug, so entwickelte der Strom somit per Minute:

$$0{,}9147 \,.\, 0{,}1749 = 0{,}2209 \text{ Calorien.}$$

Durch eine weitere Versuchsreihe wurde constatirt, dass der Strom, welcher an der in die Zweigleitung eingeschalteten Boussole einen Ausschlag von 40^0 gab, pro Minute 18,237 cbcm Knallgas (auf 0^0 und 760 mm reducirt) entwickelte.

Der Einfachheit wegen bezog Thomsen die gemessenen Grössen auf einen Strom, welcher in der Boussole die Intensität 1 gehabt hätte, dividirt die oben gefundene Zahl demnach noch mit $\sin^2 40^0$ und findet die Wärmemenge C, welche durch einen Strom, dessen Intensität in der Boussole gleich 1 wäre, in dem benutzten Widerstande pro Minute erzeugt werden würde,

$$C = 0{,}3872 \text{ Calorien.}$$

Der Strom von der nämlichen Stärke 1 würde in der Minute

$$V = 44{,}138 \text{ cbcm Knallgas}$$

entwickeln.

Die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes wurde nach der Methode von Ohm[1]) bestimmt. An der in die Zweigleitung eingeschalteten Sinusboussole wurde der Ausschlagwinkel s_1 beobachtet bei Einschaltung des im Calorimeter befindlichen Widerstandes; man las den Ausschlag s_2 ab nach Ausschaltung desselben; die Grösse des Widerstandes wurde gleich 1 gesetzt.

Alsdann ist die electromotorische Kraft[1]):

$$E = \frac{\sin s_2 \,.\, \sin s_1}{\sin s_2 - \sin s_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10)$$

bezogen auf die willkürlich gewählten Einheiten des Stromes und des Widerstandes. Es ergab sich als Mittel aus vielen Beobachtungen:

$$E = 0{,}17245.$$

Da jedoch diese electromotorische Kraft sich auf den Widerstand der Platinspirale bei einer Stromintensität von ungefähr $\sin 12^0$ bezieht und bei der Stromstärke $\sin 40^0$ der Widerstand infolge der höheren Temperatur etwas grösser wird, so bedurfte der beobachtete Werth noch einer Correction. Das Verhältniss des Widerstandes bei Stromstärken, welche Ausschläge der Boussole bis 40^0 und 16^0 veranlassen, ergab sich zu 1,0082. Hiermit musste die bei der Stromstärke von 12^0 (statt 16^0) gemessene electromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes dividirt werden, um dieselbe auf den Widerstand zu reduciren, welchen der Platindraht bei 40^0 besessen hatte. Hiernach wird die electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes

$$E = \frac{0{,}17245}{1{,}0082} = 0{,}17105.$$

Nach dem Ohm'schen Gesetze wird bei der Stromintensität = 1 der Widerstand gleich der electromotorischen Kraft; mithin bezeichnet 0,17105 den Widerstand in einem Daniell'schen Elemente, welches in der Minute 44,138 cbcm Knallgas entwickelt[2]).

---

[1]) Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl., Bd. 2, §. 231, S. 345.

[2]) Dass dies in Wirklichkeit ja nicht möglich ist, hat auf diese theoretische Schlussfolgerung keinen Einfluss.

Vorher war gefunden worden, dass ein Strom von der Intensität 1 in der Boussole in der als Widerstandseinheit gewählten, im Calorimeter befindlichen Platinspirale pro Minute 0,3872 Calorien entwickelt. Demnach entwickelt dieselbe Stromeinheit in dem Gesammtwiderstande eines Daniell'schen Elementes, den wir gleich 0,17105 fanden, in jeder Minute.

$$0{,}17105\,.\,0{,}3872 \text{ Calorien.}$$

Ein Strom von der Intensität der von uns verwendeten Einheit entwickelt aber in jeder Minute 44,138 cbcm Knallgas. Demnach sind zur Zersetzung von 1 Mol. = 18 kg Wasser, somit zur Bildung der entsprechenden Menge, d. h. von 33 515 000 cbcm Knallgas:

$$\frac{33\,515\,000}{44{,}138} \text{ Minuten}$$

erforderlich, und in dieser Zeit würden von der Einheit der Stromstärke in einem Daniell'schen Elemente

$$0{,}17105\,.\,0{,}3872\,.\,\frac{33\,515\,000}{44{,}138} \text{ Calorien} = 50\,290 \text{ Calorien}$$

entwickelt werden.

In derselben Zeit aber, in welcher ausserhalb des Elementes 1 Mol. Wasser zersetzt wird, wird im Elemente selbst ein Aequivalent Zinksulphat aus Zink und Säure gebildet und ein Aequivalent Kupfersulphat in Metall und Säure zerlegt.

Nun ist aber die Differenz der Bildungswärme beider Salze die in Wärmemaass gemessene, im Elemente consumirte potentielle Energie der Affinität [1]).

Diese Differenz beträgt [2]):

$$(\mathrm{Zn, O, H_2SO_4Aq}) - (\mathrm{Cu, O, H_2SO_4Aq}) = 106\,090 - 55\,960 = 50\,130 \text{ Calorien.}$$

Dieser Werth fällt mit dem vorher gefundenen so nahe zusammen, dass man zu dem Schlusse kommt: In der geschlossenen Daniell'schen Kette wird die gesammte durch den im Innern des Elementes sich vollziehenden chemischen Process entbundene Energiemenge vollständig und ausschliesslich zur Bildung des electrischen Stromes verwendet [3]).

Auch für eine Anzahl anderer galvanischer Combinationen hat Thomsen in seinen thermochemischen Untersuchungen die nöthigen Grundlagen geliefert, um die Wärmetönungen der in den Elementen sich vollziehenden chemischen Reactionen ermitteln zu können. Die Vergleichung dieser Wärmetönung mit der des Daniell'schen Elementes giebt

1) Im Elemente war die Kupfervitriollösung concentrirt; die Wärmetönungen beziehen sich hingegen auf sehr verdünnte Lösungen. Der hierdurch entstehende Fehler kann jedoch vernachlässigt werden, ebenso wohl auch der Umstand, dass das Zink amalgamirt war. Vergl. A. Wright, Phil. Mag. 5. Ser., Bd. 14, S. 87.

2) Man sehe Bd. 2, S. 298, Z. 2 v. u., S. 300, Z. 2 v. o., S. 303, Z. 8 v. o. und Z. 11 v. o.

3) Für andere Combinationen hat auch Wright (a. a. O.) dasselbe Resultat experimentell bestätigt.

alsdann einen Quotienten, welcher bei allen solchen galvanischen Combinationen gleich der auf das Daniell'sche Element bezogenen electromotorischen Kraft sein muss, in welcher ebenfalls die gesammte Energie in electrische Energie umgesetzt wird. In denjenigen Fällen, in welchen diese Uebereinstimmung nicht stattfindet, treten leicht erkennbare secundäre Vorgänge in den Elementen auf (Gasentwickelungen, Concentrationsänderungen etc.), welche einen Theil der chemischen Energie in Anspruch nehmen.

(Siehe Tabelle a. f. S.).

8. Indirecte Messung der in einem Daniell'schen Elemente entwickelten Wärmemenge.

Aus den mitgetheilten Principien lässt sich auch noch eine anderweite Consequenz ziehen, die ebenfalls einer Prüfung durch das Experiment fähig ist.

Aus dem Joule'schen Gesetz gewinnt man unmittelbar die Formel[1]:

$$m.F.i = J.Q \qquad 11)$$

und es ist bekannt, dass diese Formel sowohl für inducirte, als auch für hydroelectrische Ströme giltig ist. Durch beiderseitige Division durch i leitet man für galvanische Ströme ab:

$$m.\Sigma F = J.\Sigma K \qquad 12)$$

und, sofern man es nur mit einem einzelnen Elemente zu thun hat,

$$m.F = J.K \qquad 13)$$

Hierin bezeichnet F die electromotorische Kraft des betrachteten Elementes und K die durch die Bildung von 1 Aeq. Zinksulphat entwickelte Wärmemenge. m ist eine Constante, deren Grösse von der Wahl der Einheiten abhängt. Diese Constante m kann jedoch durch Betrachtung von Vorgängen ganz anderer Art, durch Betrachtung von Inductionserscheinungen bestimmt werden.

Die von uns früher (D, 5, S. 633, Gleichung 23) gegebene Formel:

$$m.F.i.dt = dH \qquad 14)$$

gilt bekanntlich für die in einer unendlich kurzen Zeit dt inducirten Ströme. In einem endlichen Zeitabschnitte hat man demnach:

$$m.\int F.i\,dt = H \qquad 15)$$

oder, wenn man die Gleichung des Ohm'schen Gesetzes einführt:

$$m.R.\int i^2.dt = H \qquad 16)$$

[1]) Vergl. Bd. 2, III, D, 1, S. 623.

Name des Elementes	Galvanische Combination	Chemische Reactionen derselben	Wärmetönungen dieser Reaction Calorien	Chemische Energie der Combination: Absolute Calorien	Chemische Energie der Combination: Die Energie des Daniell'schen Elementes gleich 1 gesetzt	Beobachtete elektromotorische Kraft, die des Daniell'schen Elementes gleich 1 gesetzt	Bemerkungen
Daniell'sches Element	Zink Schwefelsäure Kupfersulphat Kupfer	+ (Zn, O, H_2SO_4Aq) — (Cu, O, H_2SO_4Aq)	+ 106 090 — 55 960	50 130	1,00	1,00	Vorausgesetzt ist die Anwendung chemisch reiner Substanzen.
Pincus'sches Chlorsilberelement	Zink Salzsäure Chlorsilber Silber	+ (Zn, Cl_2, Aq) — (Ag_2, Cl_2)	+ 112 840 — 58 760	54 080	1,08	1,07	Die electromotorische Kraft ist gemessen an einem Element, in welchem die Salzsäure durch Salmiak ersetzt war.
Bunsen'sches Element (mit concentrirter Lösung)	Zink Schwefelsäure Salpetersäurehydrat Kohle	+ (Zn, O, H_2SO_4Aq) — (N_2O_4, O, H_2O)	+ 106 960 — 10 010*)	96 080	1,92	1,86	
Bunsen'sches Element (mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,32)	Zink Schwefelsäure Verd. Salpetersäure Kohle	+ $(Zn, O, H_2SO_4 Aq)$ — $\frac{1}{3}(N_2O_2, O_3, 7 H_2O)$	+ 106 960 — 23 280	82 810	1,65	1,69	Die concentrirte Säure ist nicht wirkliches Hydrat. Es wird immer ein Theil der NO zurückgehalten.
Bunsen'sches Chromsäureelement	Zink Schwefelsäure Chromsäure Kohle	+ (Zn, O, H_2SO_4Aq) — $\frac{1}{3}(Cr_2O_3, O_3, Aq)$	+ 10 690 — 6 300	99 790	1,90	1,85	
Thomsen'sches Element	Kupfer Schwefelsäure Salpetersäurehydrat Kohle	+ (Cu, O, H_2SO_4Aq) — (N_2O_4, O, H_2O)	+ 55 960 — 10 010*)	45 950	0,92	0,88	Die Kupferplatten enthielten etwas Eisen, daher die Differenz.
Ponci'sche Eisenchloridkette	Eisen Salzsäure Eisenchlorid Kohle	+ (Fe_2, Cl_6, Aq) — (Fe_2Cl_4Aq, Cl_2)	+ 99 950 — 55 520	44 430	0,89	0,90	

*) Der Werth 10 010 Calorien gilt für die Reaction, wenn die gebildete Untersalpetersäure von der Salpetersäure absorbirt wird.

Kann man nun die rechtsstehende Grösse H in Kilogrammmetern messen und misst man anderentheils die Stromintensität und den Widerstand in beliebigen Einheiten (woraus alsdann nothwendiger Weise die Einheit für die electromotorische Kraft folgt), so kann man aus obiger Gleichung m bestimmen.

Behält man alsdann die nämlichen Einheiten für i und R bei und verwendet den diesen entsprechenden Werth in der oben mitgetheilten Gleichung:

$$m.F = J.K \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 17)$$

so kann man auf diese Weise K berechnen und muss für K wieder nahezu die Zahl erhalten, welche durch thermochemische Untersuchungen auf andere Art gefunden worden ist.

Es würde zu weit führen, wollte man an dieser Stelle alle Methoden auseinander setzen, welche dazu dienen können, die Grösse m zu bestimmen; es ist dies in ausführlicher Weise bekanntlich in den W. Weber'schen Abhandlungen: Ueber die Messung der Electricität und des Magnetismus nach absolutem Maasse [1]), geschehen. Wir wollen uns hier damit begnügen, einen nur idealen Vorgang zu beschreiben, durch den es möglich sein würde H zu messen, und dadurch m zu bestimmen. Es kann dies z. B. mit Hilfe des Weber'schen Electrodynamometers geschehen. Bekanntlich unterscheiden sich diese Instrumente dadurch von den Galvanometern, dass die Magnetnadel des Galvanometers beim Dynamometer durch ein grosses Solenoid ersetzt ist, welches von demselben Strome durchflossen wird, der durch die Windungen des äusseren festen Drahtes hindurch fliesst. Dieses Solenoid ist bifilar an den beiden Drähten aufgehängt, durch welche die Zu- und Abführung des Stromes von einem beweglichen Drahte aus stattfindet. Die Verwendung dieser bifilaren Aufhängung gestattet unmittelbar und leicht aus dem Ablenkungswinkel die Grösse des Drehungsmomentes zu bestimmen, welches strebt das abgelenkte Solenoid in seine Gleichgewichtslage zurück zu führen.

Zunächst lenkt man bei einem vorläufigen Versuche das bewegliche Solenoid aus seiner Gleichgewichtslage ab und lässt dasselbe Schwingungen vollführen, während kein Strom durch den Apparat hindurchgeht. Für einen gegebenen Ausschlagswinkel ist die Arbeit N der Torsionskräfte während einer Halbschwingung bekanntlich:

$$N = \frac{\Omega^2 . M}{2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 18)$$

wenn Ω die Winkelgeschwindigkeit beim Durchgange durch die Gleichgewichtslage und M das Trägheitsmoment der schwingenden Rolle bedeutet. Die Geschwindigkeit Ω kann nach den Gesetzen der Torsionsschwingungen leicht aus dem Ausschlagswinkel und der Schwingungsdauer berechnet werden. Das Trägheitsmoment M kann leicht experi-

[1]) W. Weber, Abhandlungen d. Sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften, Bd. 15, S. 220 bis 292.

mentell nach der von Gauss[1]) mitgetheilten Methode bestimmt werden. Diese Methode besteht bekanntlich darin, dass man das Trägheitsmoment um bekannte Grössen vermehrt und für jeden einzelnen derartigen Fall die Schwingungsdauer aufs Neue bestimmt. Die Trägheitsmomente sind alsdann den Wurzeln aus den Schwingungsdauern direct proportional, und daraus kann das gesuchte unbekannte Trägheitsmoment unmittelbar berechnet werden.

Hierauf lässt man nur durch die Windungen des festen Drahtes einen Strom hindurchgehen und beobachtet von neuem die Schwingungen der beweglichen Rolle. In dem Drahte der schwingenden Rolle werden alsdann durch den Strom, der die feste Rolle durchströmt, Inductionsströme erregt, und man findet, wenn der ursprüngliche Ausschlag derselbe war wie vorher:

$$N - H = \frac{M.\omega^2}{2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 19)$$

und dieser Ausdruck gestattet H in Kilogrammmetern zu berechnen.

Nunmehr bleibt noch übrig das Integral:

$$\int i^2.dt$$

zu ermitteln, dem die inducirende Wirkung der festen auf die bewegliche Rolle proportional ist.

Man kann diese Grösse bestimmen, wenn man durch die feste und bewegliche Rolle einen constanten Strom von der Intensität i_1 eine so kurze Zeit θ hindurchgehen lässt, dass der Ablenkungsstoss die bewegliche Rolle genau um denselben Winkel aus der Gleichgewichtslage heraus bewegt, um den wir vorher die Dynamometerrolle abgelenkt hatten. Alsdann ist die inducirende Wirkung der festen auf die bewegliche Rolle allerdings proportional der Grösse

$$\int i_1^2.dt = i_1^2.\theta$$

und da der Proportionalitätscoëfficient, der Gleichheit der Winkel wegen, in beiden Fällen derselbe sein muss, haben wir unmittelbar:

$$\int i^2.dt = i_1^2.\theta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 20)$$

Bestimmt man also i_1 und θ, so hat man damit auch das gesuchte Integral und durch dieses endlich die gesuchte Grösse K.

---

[1]) Mittheilungen des magnetischen Vereines (1836).

9. Die Bestimmung der Grösse K durch Bosscha.

Gestützt auf die von W. Weber in seiner oben citirten Abhandlung mitgetheilten Methoden hat der holländische Physiker Bosscha[1]) die Grösse K bestimmt.

Er liess den Strom von zwei oder drei Daniell'schen Elementen durch eine Tangentenboussole und durch eine Kupfersulphatlösung hindurchgehen, in welche Kupferelectroden hineintauchten. Er bestimmte das Gewicht Kupfer, das in einer bestimmten Zeit niedergeschlagen wurde, und ermittelte daraus die Wassermenge, welche ein Strom zu zerlegen im Stande sei, von dem die Nadel der Tangentenboussole um einen bestimmten Winkel abgelenkt wird. W. Weber hat die Intensität des Stromes, welcher in der Zeiteinheit 1 mg Wasser zersetzt, auf das Genaueste ermittelt, und dies gestattet einen constanten Coëfficienten a zu berechnen, mit dem man nur die Tangente des Ausschlagswinkels der Nadel der Tangentenboussole zu multipliciren braucht, um die dem Ausschlage entsprechende Stromintensität in absolutem Maasse zu erhalten.

Bosscha sorgte dafür, dass bei diesen Voruntersuchungen die Stromintensität verhältnissmässig gering war, so dass der Kupferniederschlag wenig cohärent wurde und leicht gewaschen und getrocknet werden konnte. Er beobachtete die beiden Ablenkungen, welche der Strom hervorbrachte, je nachdem man den Strom in der einen oder der entgegengesetzten Richtung durch die Tangentenboussole hindurch gehen liess, und wendete auf das Mittel dieser Ausschläge die Bravais'sche[2]) Correctionsformel an.

Ausserdem versorgte sich Bosscha einen Messingdraht, dessen Widerstand mit grösster Sorgfalt mit einem der Widerstandsetalons verglichen war, dessen Widerstand W. Weber auf das Genaueste in absolutem Maasse bestimmt hatte. Der Widerstand dieses Drahtes war so gewählt, dass, auf Weber'sche Einheiten bezogen, die Constante m gleich 1 wurde. Hierauf bestimmte Bosscha mit der nämlichen Tangentenboussole, welche schon vorher zu den Versuchen gedient hatte, die Intensität des Stromes, den ein Daniell'sches Element hervorbrachte, wenn das Element ausser der Boussole den Normalwiderstandsdraht enthielt. Ausserdem wurde noch genau der Widerstand des Elementes und der Boussole in Weber'schen Einheiten ermittelt.

Man konnte auf diese Weise in absoluten Einheiten den Gesammtwiderstand und die Stromintensität und daraus die electromotorische

[1]) Bosscha, Pogg. Ann. Bd. 108, S. 312 bis 408.

[2]) Comptes rendus, Bd. 34, S. 193 (1853). Bekanntlich ist die Bravais'sche Formel für die Fehlerberechnung nicht streng richtig. Wiedemann, Galvanismus, Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn, II. Aufl., Bd. II, S. 187.

Kraft F bestimmen. Als Mittel aus drei sehr vollkommen übereinstimmenden Versuchsreihen ergab sich:

$$F = 20500 . 10^7.$$

Mit Hilfe der Gleichung:

$$m . F = J . K$$

konnte hieraus K bestimmt werden. Nimmt man $J = 425$, so ergiebt sich hieraus:

$$K = 47920 \text{ Calorien.}$$

Favre und Silbermann haben durch directe calorimetrische Messungen gefunden, dass die Ersetzung von 1 Mol. Zink durch 1 Mol. Kupfer, welche sich bekanntlich in einem Daniell'schen Elemente vollzieht, eine Wärmeentwickelung von 47120 Calorien[1]) bedingt. Diese Uebereinstimmung kann als eine ganz genügende angesehen werden, wenn man berücksichtigt, dass die erstgenannte Zahl aus einer so grossen Anzahl einzelner Bestimmungen gefunden worden ist, deren Durchführung theilweise ziemlich schwierig ist.

Nimmt man andererseits jedoch K als durch calorimetrische Bestimmungen gefunden an, so können die Bosscha'schen Zahlen auch dazu dienen, einen neuen Werth für das mechanische Aequivalent J der Wärme zu berechnen. Auf diese Weise würde sich ergeben:

$$J = \frac{m . F}{K} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 21)$$

Unter Einsetzung der oben mitgetheilten Werthe für F und K erhält man:

$$J = 428 \text{ kgm},$$

und diese Zahl befindet sich mit den auf andere Weise gefundenen Werthen in befriedigender Uebereinstimmung.

10. Die electrolytische Zersetzung des Wassers.

Wenn ein electrischer Strom durch eine Flüssigkeit geht, so bringt die Anhäufung der Jonen an den Electroden eine dem ursprünglichen Strome entgegengesetzt wirkende electromotorische Kraft hervor, die man mit dem Namen der Polarisation bezeichnet. Neben dieser Polarisation bilden sich durch Veränderung der Leitungsflüssigkeiten gelegentlich neue Widerstände (Uebergangswiderstände); diese vergrössern den Widerstand und nicht die electromotorische Kraft, sie dürfen also mit der Polarisation nicht verwechselt werden.

Die Grösse der elektromotorischen Kraft der Polarisation, welche eine Zersetzungszelle mit Wasser hervorbringt, ist von verschiedenen

[1]) Den richtigen Werth bestimmte Thomsen, siehe vorher Capitel 7.

Autoren häufig bestimmt und fast immer auf die electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes bezogen worden. Hiernach würde man die dieser electromotorischen Kraft entsprechende Anzahl von Calorien, welche bei electrolytischer Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff absorbirt wird, erhalten, wenn man diese Verhältnisszahl mit dem calorischen Werthe der electromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes multiplicirte. Diese Zahlen sind oft bestimmt worden und zwar wurden von nachstehend verzeichneten Physikern die beigefügten Zahlen gefunden:

Electromotorische Kraft der Polarisation von Wasserstoff-Sauerstoff auf Platinplatten:

nach Wheatstone	2,33
„ Buff	2,56
„ Svanberg	2,31
„ Lenz und Saweljew	2,34
„ Bosscha	2,34
„ Poggendorff	2,33
„ Raoult	2,09
„ Exner	2,03
„ Beetz	2,13
„ Hallock	2,07
„ Bartoli	2,00

Ohne uns auf eine Discussion der Gründe der nicht sonderlich guten Uebereinstimmung einzulassen [1]), wollen wir annehmen, die electromotorische Kraft der Polarisation des electrolytischen Wasserstoff- und Sauerstoffgases sei $2\frac{1}{3}$ mal so gross, als die electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes. Multiplicirt man hiermit die von Bosscha gegebene Zahl 47 920, so findet man: 111 800 Calorien, statt, wie man erwarten sollte, 68 400, die Wärmetönung der Wasserbildung aus den Elementen. Der Arbeitsaufwand bei der Electrolyse ist grösser, als die bei der Vereinigung von gewöhnlichem Sauerstoff und Wasserstoff geleistete Arbeit.

Die Erklärung dieses überraschenden Widerspruches dürfte darin zu suchen sein, dass die Wärmetönung der Wasserbildung sich auf die Entstehung von Wasser aus gewöhnlichem Wasserstoff und Sauerstoff bezieht, während sich hingegen bei der Electrolyse die Electroden der Zersetzungszelle mit den beiden Gasen in activem Zustande beladen.

[1]) Von Beetz (Pogg. Ann. Bd. 110, S. 62), Crova (Ann. de chim. et de phys. 3. Serie, Bd. 68, S. 461) und neuerdings von F. Exner (Wiedem. Ann. Bd. 6, S. 338) ist nachgewiesen worden, dass, wenn man die electromotorische Kraft des ursprünglichen Stromes wachsen lässt, auch die electromotorische Kraft des entstehenden Polarisationsstromes steigt, und zwar so, dass sie bis zu einem Maximum stets gleich der des primären Stromes bleibt; hat die Polarisation dieses Maximum erreicht, so bleibt sie constant auf demselben.

Andere suchen jedoch die Ursache der Differenz in der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, welches bei grösseren Stromstärken entstehen soll [1]).

Der Sauerstoff befindet sich im Zustande des Ozons und der Wasserstoff ist sogenannter nascirender, d. h. Wasserstoff, welcher im Stande ist, Reductionen vorzunehmen, die mit gewöhnlichem Wasserstoff nicht vollführt werden können. Die Wärmemenge, welche bei Verbindung derartiger activen Gase hervorgebracht werden würde, müsste sonach grösser sein, als die, welche man durch Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff erhält. Die auf der Oberfläche der Electroden der Zersetzungszelle abgeschiedenen, resp. daselbst occludirten Gase befinden sich in einem dem flüssigen Zustande ähnlichen Zustande der Verdichtung, und diese Verdichtung wird von einer Wärmeentwickelung begleitet sein. Ausserdem aber zeigen die Gase im sogenannten activen Zustande eine viel grössere Fähigkeit chemische Verbindungen einzugehen, als im gewöhnlichen Zustande; diese Substanzen scheinen somit im activen Zustande einen Ueberschuss an potentieller Energie zu besitzen im Vergleich zu dem Energiegehalte der nämlichen Substanzen im normalen Verhalten.

Dieser Energieüberschuss ist es, der dadurch merklich wird, dass eine grössere Wärmemenge absorbirt wird, wenn Wasser in activen Sauerstoff und activen Wasserstoff [2]) zerlegt wird, als bei der Verbrennung von 1 Mol. gewöhnlichem Wasserstoff in Sauerstoff wieder zum Vorschein kommt.

Dass in der That die electrolytisch auf den Platten ausgeschiedenen Gase wesentlich andere Eigenschaften zeigen, als die Gase im gewöhnlichen Zustande, zeigt besonders die verschiedene electrische Erregung, welche dieselben hervorbringen.

Wäre in beiden Fällen der Wasserstoff und der Sauerstoff derselbe, so müssten die electromotorischen Kräfte eines Gaselementes, bei welchem die eine Platinplatte in Sauerstoff, die andere in Wasserstoff tauchte, gleich der electromotorischen Kraft der Polarisation sein. Nun ist aber nach den übereinstimmenden Versuchen von Beetz [3]), O. Peirce [4]) und Anderen die electromotorische Kraft einer mit gewöhnlichem reinen Sauerstoff belegten Platinplatte gegen reines Platin in Wasser gleich Null und die einer mit reinem Wasserstoff beladenen Platte gegen reines Platin in Wasser gleich 0,81 Daniell (Beetz) bis 0,87 (Peirce). Die electromotorische Kraft eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gaselementes (in welchem der Sauerstoff vielleicht Spuren von Chlor enthält) giebt O. Peirce zu 0,92 Daniell und Beetz zu 0,97 an, wobei die Sperrflüssigkeit eine sehr verdünnte Schwefelsäure (1 Proc. H_2SO_4) war.

---

1) Beetz, Pogg. Ann. Bd. 90, S. 64; Exner, Wiedem. Ann. Bd. 6, S. 381.

2) Die Existenz einer activen Form des Wasserstoffs wird jetzt jedoch vielfach in Zweifel gezogen.

3) Beetz, Pogg. Ann. Bd. 77, S. 493.

4) O. Peirce, Wiedem. Ann. Bd. 8, S. 98.

Ganz anders gestalten sich jedoch die Verhältnisse, wenn die Gase electrolytisch auf den Platten entwickelt worden sind.

Beetz[1]) findet die electromotorische Kraft einer electrolytisch mit Wasserstoff belegten Platte gegen eine in concentrirter Zinkvitriollösung befindliche Zinkplatte — 0,34 D. und die einer electrolytisch mit Sauerstoff belegten Platte gegen Zink in Zinkvitriol gleich 1,29 D., die electromotorische Kraft der Polarisation also gleich 1,29 — (— 0,34) = 1,63, wenn der polarisirende Strom 1 Groveelement von 1,69 Daniell electromotorischer Kraft war. Im Maximum fand Beetz, wenn er die Polarisation beider Gase getrennt bestimmte, für die höchsten Stromstärken des polarisirenden Stromes 2,13 D. Wenn er jedoch beide electrolytisch überzogene Platten in demselben Gefässe stehen hatte, fand er in Uebereinstimmung mit anderen Experimentatoren die electromotorische Kraft der Polarisation gleich 2,3 D. Für stärkere polarisirende Ströme fällt auch die Polarisation erheblich grösser aus. So fand Hallock[2]):

Electromotorische Kraft der polarisirenden Säule	Polarisation in 5 Proc. H_2SO_4 Lösung zwischen Platinplatten
1,00 Daniell	—
1,72 „	1,46 Daniell
3,44 „	1,95 „
5,16 „	2,01 „
6,88 „	2,07 „

Bartoli schloss äusserst kurze Zeit (0,004 Secunde) den sehr starken Strom von 400 Zink-Kohle-Elementen durch ein Voltameter und bestimmte unmittelbar darauf aus dem ersten Ausschlage der Galvanometernadel den Betrag der Polarisation zu 2,00 Daniell.

Man erkennt deutlich, dass die electromotorische Kraft der Polarisation mit zunehmenden Stromstärken sich einem bestimmten Maximalwerthe nähert, der eben nahezu 2,3 Daniell ist.

Auch die Beschaffenheit der Electroden und der Flüssigkeit, in welcher die Polarisation vor sich geht, ist von Einfluss auf den Betrag der Polarisation, auch wenn die Producte der Electrolyse die nämlichen sind. So ist z. B. die electromotorische Kraft der durch zwei Bunsen'sche Elemente erzeugten Polarisation in sehr verdünnter Schwefelsäure bei Anwendung von in Salzsäure gekochten Gaskohleneleotroden nur 1,81, während sie unter sonst gleichen Bedingungen an Platinplatten 1,95 [3]) beträgt.

[1]) Beetz, Wiedem. Ann. Bd. 10, S. 357.

[2]) W. Hallock, Ueber galvanische Polarisation und das Smee'sche Element. Wiedem. Ann. Bd. 16, S. 74.

[3]) Hallock, Wiedem. Ann. Bd. 16, S. 74.

11. Aeltere Anschauung über die Natur der Polarisation.

Die Thatsache, dass die Messung der electromotorischen Kraft der Polarisation wenigstens für Wasserstoff und Sauerstoff zu einem unrichtigen Schlusse über die Wärmetönung bei Bildung der zersetzten Verbindung führt, scheint in einem neuen, unauflöslichen Widerspruche mit der oben (S. 674) mitgetheilten Beobachtung Joule's zu stehen, welcher auf Grund seiner Messungen einen Werth für die Bildungswärme des Wassers fand, welcher mit den aus unmittelbaren Verbrennungsversuchen abgeleiteten Zahlen sich in befriedigender Uebereinstimmung befand. Dieser Widerspruch ist jedoch nur ein scheinbarer, denn es ist eine längst bekannte Erscheinung, dass die Gase, wenn sie die Electrode, an der sie entstanden sind, verlassen haben und durch die Flüssigkeit hindurch entweichen, nahezu vollständig in den inactiven Zustand zurückkehren. Hierbei müssen sie, nach dem Vorhergehenden zu urtheilen, Wärme entbinden, und es muss eine nahezu vollkommene Compensation eintreten.

Dieser Gesichtspunkt gestattet ausserdem zu erklären, woher es kommt, dass die Grösse der electromotorischen Kraft der Polarisation mit der Stromstärke zunimmt und auch sonst durch einige andere Umstände beeinflusst wird. Der Uebergang aus dem activen in den passiven Zustand wird theilweise an der Oberfläche der Electroden, theilweise während des Durchganges durch die Flüssigkeit stattfinden. Durch den ersten Vorgang wird die Grösse der Polarisation herabgesetzt, durch den zweiten eine Erwärmung der Flüssigkeit bewirkt. Der Uebergang des Gases aus dem activen in den inactiven Zustand wird um so vollkommener bereits an der Oberfläche der Electrode vor sich gehen, je länger das Gas an dieser Oberfläche verweilt. Dies wird selbstverständlich vorzugsweise dann der Fall sein, wenn die Gasentwickelung langsam vor sich geht und es lange dauert, ehe die Gasblasen eine solche Grösse erlangt haben, dass sie sich von der Electrode loslösen; dies aber findet natürlich stets statt, wenn der Strom schwach ist. Bei grossen Stromintensitäten hingegen findet ein unaufhörliches Aufsteigen von Gasblasen von der Electrode statt, und der Wasserstoff und Sauerstoff verweilen nur ungemein geringe Zeit an der Oberfläche der Electrode. Dies macht es unmittelbar verständlich, warum die Grösse der electromotorischen Kraft der Polarisation mit der Stromintensität zunimmt. Man sieht aber auch leicht ein, dass es ein Maximum giebt, welches wohl nie erreicht wird, welches aber dann eintreten würde, wenn das gesammte Gas, welches die Electrodenoberfläche verlässt, sich noch im activen Zustande befindet.

Auf analoge Weise erklärt sich auch der Einfluss der Beschaffenheit der Electroden auf die Grösse der Polarisation. Diesen Einfluss haben bekanntlich die Untersuchungen von Lenz und Saweljew in sehr über-

zeugender Weise experimentell erwiesen. Man weiss, dass es eine Anzahl Substanzen giebt, welche die Eigenschaft besitzen, die Umsetzung von Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff zu beschleunigen. Für nascirenden Wasserstoff ist Aehnliches bis jetzt noch nicht bekannt; man darf aber wohl vermuthen, dass es auch Substanzen giebt, welche diesen in kurzer Zeit in gewöhnlichen Wasserstoff überführen. Die Versuche von Lenz und Saweljew[1]) scheinen auch auf etwas Derartiges hinzudeuten. Schönbein führt unter den Substanzen, welche die Desozonisirung des Sauerstoffs bewirken, in erster Linie mit die Kohle auf. Daraus folgt, dass wenn man den Sauerstoff sich an einer Kohlenelectrode entwickeln lässt, nahezu aller Sauerstoff, ehe er die Electrode verlässt, seine Activität verloren haben wird. Gäbe es nun eine Electrode, an deren Oberfläche auch aller Wasserstoff sofort inactivirt würde, so müsste die electromotorische Kraft der Polarisation genau der Wärmetönung des Wassers entsprechen.

Leider lässt sich in dieser Form der Versuch nicht anstellen; wenn man jedoch unter Anwendung von zwei Kohlenelectroden eine concentrirte Salpetersäure electrolysirt, so wird die Wasserstoffentwickelung durch eine Abscheidung von Untersalpetersäure ersetzt. Die beobachtete Polarisation ist fast genau gleich der Bildungswärme von Salpetersäure aus Untersalpetersäure und Sauerstoff.

Es ist jedoch auch sehr leicht möglich, dass bei der Electrolyse des Wassers in der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd die Ursache dieser Differenz zu suchen ist, wenigstens ist bei starken Stromstärken das Auftreten dieses Productes beobachtet worden.

12. Das Gesetz der Wärmeentwickelung in Electrolyten durch den Strom.

Wenn ein galvanischer Strom durch einen Electrolyten hindurchgeht, der bei seiner Zersetzung zu Gasentwickelungen Veranlassung giebt, so ist, wie wir soeben gesehen haben, die electromotorische Kraft der Polarisation immer grösser als das electromotorische Aequivalent der bei der Zersetzung des Electrolyten absorbirten Wärmemenge, und infolge davon ist die Summe sämmtlicher electromotorischer Kräfte im ganzen Stromkreise kleiner als das Aequivalent der durch sämmtliche chemische Processe, die sich im Stromkreise vollziehen, entwickelten Wärmemengen.

Nach dem Vorgange Favre's haben wir diese Erscheinung dadurch erklärt, dass wir annahmen, die electrolytisch abgeschiedenen Gase befänden sich unmittelbar nach ihrer Entstehung in einem Zustande grösserer

[1]) Pogg. Ann. Bd. 67, S. 497, und Pogg. Ann. Bd. 90, S. 42. Gegen die Zuverlässigkeit dieser Resultate sind jedoch ernste Bedenken von Beetz erhoben worden. Wiedem. Ann. Bd. 10, S. 350.

chemischer Activität, und wir schlossen weiter daraus, da diese Gase aus den Flüssigkeiten in nahezu vollkommen normalem Zustande entweichen, dass dieser Uebergang der entwickelten Gase aus dem activen in den normalen Zustand mit einer localen Wärmeentwickelung verknüpft sein müsse.

Hiernach müssen wir die gesammte Wärmeentwickelung, welche ein galvanischer Strom in einem Electrolyten hervorbringt, als Summe zweier Theile ansehen. Der erste Theil wäre die nach dem Joule'schen Gesetz in der ganzen Ausdehnung des Electrolyten entwickelte Wärmemenge, die dem Quadrate der Stromintensität und dem Widerstande des Electrolyten proportional ist. Der zweite Theil ist die auf der Electrode selbst, auf der die Gasblasen sich abscheiden, entwickelte Wärmemenge und diese musste unabhängig vom Widerstande und innerhalb gewisser Grenzen der Stromintensität proportional sein. Bosscha [1]) hat einige Beobachtungen Favre's über die calorischen Erscheinungen bei Anwendung eines Smée'schen Elementes auf Grund obiger Betrachtungen der Rechnung unterworfen und eine vollständige Bestätigung gefunden. Favre [2]) maass in der Muffel seines Quecksilbercalorimeters, sowohl die in einem Smée'schen Elemente [Zink, platinirtes Kupfer, verdünnte Schwefelsäure 1 : 50], als auch gesondert davon, die in Platindrähten von verschiedener Länge, mit welchen das Element geschlossen wurde, entwickelte Wärmemenge. Der von ihm verwendete Platindraht besass einen Durchmesser von 0,265 mm Dicke und Längen von 25, 50, 100, 200 mm. Die Summe beider Wärmemengen, welche durch die Consumtion einer bestimmten Menge chemischer Wirkung entwickelt wurde, war bei allen Beobachtungen selbstverständlich gleich gross.

Wenn beide Wärmemengen, wir wollen die im Elemente entwickelte w_e und die im Leitungsdrahte entwickelte w_l nennen, dem Joule'schen Gesetze folgten, so musste ihr Verhältniss: $\frac{w_e}{w_l}$ immer gleich dem Verhältnisse des Widerstandes des Elementes R und des Widerstandes des Platindrahtes sein. Denn dann wäre:

$$w_e = \frac{m}{J} . i . R \qquad 22)$$

$$w_l = \frac{m}{J} . i . r \qquad 23)$$

folglich:

$$\frac{w_e}{w_l} = \frac{R}{r} \qquad 24)$$

und hiernach:

$$R = \frac{w_e}{w_l} . r.$$

---

1) Bosscha, Pogg. Ann. (1859) Bd. 108, S. 312.

2) Favre, Ann. d. Chim. et de Phys. 3. Serie, Bd. 40, S. 293 (1854).

Nun ist aber nach Favre's Beobachtungen die Wärmemenge, welche in der Zeit entwickelt wird, während der bei gegebener Stromstärke $^1/_2$ Mol. Wasser zersetzt werden würde:

Wärmemenge im Elemente w_e	Wärmemenge im Platindraht w_l	$w_e + w_l$	Widerstand r des Platindrahtes	Nach Gl. 24 berechneter Widerstand des Elementes
13 127	4995	18 122	25	65
11 690	6557	18 247	50	89
10 439	7746	18 185	100	135
8 992	9030	18 022	200	199

Wäre nun die Grundlage obiger Annahme richtig, so müsste man doch für R immer denselben Werth finden und die erhaltenen Werthe dürften höchstens innerhalb der durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler bedingten Grenzen variiren.

Man sieht, dass dies durchaus nicht der Fall ist, dass man also nicht annehmen darf, die im Elemente entwickelte Wärmemenge folge ebenfalls dem Joule'schen Gesetze. Man kann mit Rücksicht auf das in den vorhergehenden Paragraphen Entwickelte aber voraussetzen, dass ausser der dem Joule'schen Gesetze folgenden Wärmemenge noch eine zweite Wärmemenge local in der Nähe der Electroden entwickelt werde, welche unabhängig vom Widerstande und der Stromintensität proportional ist. Die Grösse dieser in der Zeit, während der die Einheit chemischer Wirkung im Elemente consumirt wird, local entwickelten Wärmemenge müsste also eine constante Grösse K sein. Zieht man diese von der im Element überhaupt entwickelten Wärmemenge ab, so wird der Rest $w_e - K$ nunmehr dem Widerstande im Elemente proportional sein, und es müsste dann die Gleichung gelten:

$$\frac{w_e - K}{w_l} = \frac{R}{r}.$$

Aus obigen vier Beobachtungen Favre's findet man für R und K mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die Werthe:

$$R = 32{,}3 \quad K = 7589.$$

Berechnet man alsdann rückwärts mit diesen, indem man für w_l die durch Rechnung gefundenen Werthe einsetzt, die Grösse w_e:

$$w_e = \frac{R \, . \, w_l + K \, . \, r}{r}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 25)$$

so findet man eine befriedigende Uebereinstimmung:

w_e berechnet	w_e beobachtet	Differenz
13 523	13 127	+ 396
11 788	11 690	+ 98
10 188	10 439	— 251
9 048	8 992	+ 56

Andere ähnliche Beobachtungsreihen lassen sich nicht ganz so gut durch obige Formel darstellen. Wahrscheinlich hat dies seinen Grund darin, dass die Voraussetzung, diese Wärmemenge, welche durch die Einheit chemischer Wirkung an den Electroden entwickelt wird, sei constant und unabhängig von der Stromintensität, thatsächlich nicht ganz richtig ist. Es war im Vorhergehenden ja besonders erwähnt worden, dass die Grösse der electromotorischen Kraft der Polarisation mit zunehmender Stromstärke wachse.

Die Resultate von Experimentaluntersuchungen, in welchen ohne Weiteres vorausgesetzt ist, die electromotorische Kraft sei genau das thermochemische Aequivalent der gesammten sich im Stromkreise vollziehenden chemischen Reactionen, sind nur dann brauchbar, wenn keine Gasentwickelungen oder ähnliche localen Processe sich an den Electroden vollziehen.

Will man ausserdem auf die in den Zersetzungszellen entwickelten Wärmemengen keine Rücksicht nehmen, welche davon herrühren, dass durch die Zersetzungen Concentrationsänderungen der Lösungen entstehen, so ist dies nur dann zulässig, wenn man mit sehr verdünnten Lösungen operirt.

13. F. Exner's Untersuchungen über Polarisation [1]).

Durch die Untersuchung der Frage, ob man berechtigt sei, die electromotorische Kraft der Polarisation der Wärmetönung der electrolytischen Zersetzung direct proportional zu setzen, oder ob dies unstatthaft sei, ist der Kampf zwischen den Anhängern der Contacttheorie auf der einen und der electrochemischen Theorie auf der anderen Seite aufs Neue auf das Heftigste entbrannt. Besonders F. Exner vertritt in diesem Streite den Standpunkt der radicalen Electrochemiker, während vorzugsweise die zahlreichen Physiker der Helmholtz'schen Schule die Vertheidigung und experimentelle Verification der Contacttheorie ihres Meisters übernommen haben. Andere, so z. B. W. Beetz, dem wir so epochemachende Arbeiten über die electromotorische Kraft der Gase und über die Polarisation verdanken, und R. Colley nehmen einen vermittelnden Standpunkt ein. Von allen Seiten ist aus Anlass dieser Discussion ein höchst werthvolles Beobachtungsmaterial zusammengebracht worden, welches, wenn auch keine defi-

---

[1]) F. Exner, Ueber die galvanische Polarisation des Platins in Wasser. Wiedem. Ann. Bd. 5, S. 388 bis 405. Ueber die Electrolyse des Wassers. Wiedem. Ann. Bd. 6. S. 336 bis 353. Ueber die Natur der galvanischen Polarisation. Wiedem. Ann. Bd. 6, S. 353 bis 385. Zur Theorie der inconstanten Elemente. Wiedem. Ann. Bd. 10, S. 265 bis 284.

nitive Entscheidung, so doch eine bedeutende Klärung in die angeregte Streitfrage gebracht hat.

Exner behauptet, die electromotorische Kraft der Polarisation ist gleich der Verbindungswärme der ausgeschiedenen Ionen. Eine Anzahl von ihm angestellter Versuche, die wir in nachstehender Tabelle zusammenstellen, scheinen dies direct zu bestätigen. Er verwendete zur Erzeugung der Polarisation zumeist eine sechspaarige Smée'sche Säule. Durch eine Art von Wippe wurden unmittelbar nach Unterbrechung des polarisirenden Stromes die Electroden mit einem Branly'schen Electrometer verbunden, an welchem ein Normal-Daniell einen Ausschlag von bekannter Grösse erzeugte. Aus dem Ausschlage, den man bei Verbindung der polarisirten Electroden mit dem Electrometer beobachtete, erhielt man sofort durch eine einfache Proportion die electromotorische Kraft der Polarisation in Bruchtheilen von 1 Daniell. Aus den bekannten Wärmetönungen der electrolysirten Verbindung und der gebildeten Ionen berechnete man unmittelbar die Wärmetönung des electrolytischen Processes, und indem man diese durch die Wärmetönung von 1 Daniell (siehe S. 684) dividirte, erhielt man einen zweiten Werth für die electromotorische Kraft des electrolytischen Processes.

Ein Beispiel wird die Art der Berechnung erläutern.

Bei Untersuchung von verdünnter Jodwasserstoffsäure ergab sich ein Ausschlag von 16 Scalentheilen, als man die polarisirten Electroden mit dem Electrometer verband. 1 Daniell ergab einen Ausschlag von 30 Scalentheilen am Electrometer. Daraus findet man die electromotorische Kraft der Polarisation gleich $\frac{16}{30} = 0{,}53$ Daniell. Nach J. Thomsen ist die Wärmetönung (H, J, aq) = 26 400 Calorien, die Wärmetönung des Daniell'schen Elementes = 50 100 Calorien, mithin die berechnete electromotorische Kraft $\frac{26\,400}{50\,100} = 0{,}53$.

Hiernach werden die Zahlen der folgenden Tabelle verständlich sein.

Name und Beschaffenheit der Substanz	Beschaffenheit der Electroden	Wärmetönung der Electrolyse	Beobachtete Polarisation	Aus der Wärmetönung berechnete Polarisation
Jodsilber (geschmolzen)	Graphitkohlen	(Ag, J) = 27 600	0,54 D.	0,56 D.
Bromsilber (geschmolzen)	"	(Ag, Br) = 45 400	0,90 "	0,93 "
Chlorsilber (geschmolzen	"	(Ag, Cl) = 58 800	1,17 "	1,21 "
Jodwasserstoff (verdünnt)	Kohlenstäbe	(H, J, aq) = 26 400	0,54 "	0,53 "
Bromwasserstoff (verdünnt)	"	(H, Br, aq) = 56 800	1,16 "	1,17 "
Chlorwasserstoff (verdünnt)	Graphitkohlen	(H, Cl, aq) = 78 600	1,60 "	1,61 "
Wasser	Platinplatten	(H_2, O, aq) = 69 480	1,43 "	1,43 "
Chlornatrium (verdünnt)	Graphitkohlen	$(Na, Cl) + (H_2, O) - (Na_2, O)$ = 99 920	2,08 "	2,06 "
Jodnatrium (verdünnt)	"	$(Na, J) + (H_2, O) - (Na_2, O)$ = 60 190	1,25 "	1,24 "
Bromnatrium (verdünnt)	"	$(Na, Br) + (H_2, O) - (Na_2, O)$ = 47 740	1,79 "	1,79 "
Kupfersulphat	Platin	$(Cu, S, O_4) + (H_2, O) - (H_2, S, O_4)$ = 55 900	1,13 "	1,12 "
Zinksulphat	"	$(Zn, S, O_4) + (H_2, O) - (H_2, S, O_4)$ = 10 600	2,14 "	2,12 "
Silbernitrat	"	$2(Ag, N, O_3) + (H_2, O) - 2(H, N, O_3)$ = 8400	0,42 "	0,34 "

Es lässt sich nicht in Abrede stellen, dass diese Zahlen eine überraschende Uebereinstimmung [1]) zeigen. Auch in denjenigen Fällen, in welchen Differenzen zu bemerken sind, können die Ursachen der Unterschiede leicht in secundären Processen gefunden werden.

Auch die Thatsachen, welche einer rein chemischen Theorie der Polarisation zu widersprechen scheinen, lassen sich, wie Exner gezeigt hat, ziemlich ungezwungen erklären.

Hierher gehört z. B. der Umstand, dass die Polarisation, je nach der Beschaffenheit der Electroden, verschieden ausfällt, auch wenn die electrolysirte Substanz die nämliche bleibt. Dies findet seine Erklärung darin, dass die Ionen zum Theil die Electroden angreifen. Nur dann, wenn dies stattfindet, ändert sich die Polarisation.

Bei der Electrolyse von Salzsäure zwischen Kohlenelectroden findet man z. B. die Polarisation $P = 1,60$. Electrolysirt man dagegen Salzsäure zwischen Kupferelectroden, so wird zwar Salzsäure, deren Wärmetönung $= 39\,300$, zerlegt, durch das ausgeschiedene Chlor aber wird gleichzeitig festes Chlorkupfer (Cu, Cl_2) gebildet, dessen Wärmetönung $= 41\,360$ ist. Demnach ist die Wärmetönung des Processes $= 2\,(H, Cl) - (Cu, Cl_2) = 20\,680$. Es ist aber $\frac{20\,680}{50\,100} = 0,43$ D. Durch Versuche mit dem Electrometer fand Exner direct 0,42 D.

Für Silberelectroden in Salzsäure ergab die unmittelbare Beobachtung die Polarisation 0,44. Da aber in diesem Falle nicht nur Salzsäure zerlegt, sondern auch $Ag\,Cl_2$ (mit einer Wärmetönung von 58 800) gebildet wird, so ist die Wärmetönung des electrolytischen Processes:

$$2\,(H, Cl, aq) - (Ag, Cl_2, aq) = 2 . 39\,300 - 58\,800 = 19\,800.$$

Dividirt man dies durch die Wärmetönung der chemischen Vorgänge im Daniellelemente (50 100), so findet man 0,41, was ebenfalls sehr nahe mit dem am Electrometer beobachteten Werthe 0,44 übereinstimmt.

Schwierigkeiten bereitet der electrochemischen Theorie auch die Thatsache, dass die Polarisation von der Stromstärke abhängig ist, mit ihr von Null an wächst und nach dem Aufhören des polarisirenden Stromes ebenso wieder bis Null abnimmt. Besonders interessant sind in dieser Beziehung F. Exner's eigene Beobachtungen [2]). Er liess z. B. auf in reines, ausgekochtes Wasser hineinragende Platinelectroden polarisirende Ströme von sehr verschiedener electromotorischer Kraft wirken und bestimmte unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes die electromotorische Kraft der eingetretenen Polarisation mit Hilfe des Electrometers. Wir theilen im Nachstehenden einige von seinen Beobachtungen mit.

---

[1]) Man vergleiche jedoch auch Abschnitt 21, S. 713.

[2]) F. Exner, Ueber die Electrolyse des Wassers. Wiedem. Ann. Bd. 6, S. 336 bis 384.

Exner's Versuche mit reinem Wasser			Exner's Versuche mit Wasser mit Spur H_2SO_4		
Electromotorische Kraft (in Dan.)			Electromotorische Kraft (in Dan.)		
des polarisirenden Stromes	der Polarisation		des polarisirenden Stromes	der Polarisation	
0,03	0,03	Keine Gasentwickelung	0,46	0,46	Keine Gasentwickelung
0,20	0,30		0,71	0,71	
0,37	0,36		1,09	1,09	
0,43	0,43		1,60	1,59	
0,60	0,60		1,69	1,69	
0,90	0,91		1,89	1,80	Deutliche Gasentwickelung
1,03	1,03		2,00	1,80	
1,28	1,28		3,80	1,80	
1,54	1,53				
1,94	1,90				
2,11	2,00				
2,31	2,03	Deutliche Gasentwickelung			
2,54	2,03				
3,09	2,03				
4,03	2,03				
4,54	2,04				

Diese Versuche beweisen, dass die electromotorische Kraft der Polarisation so lange derjenigen des polarisirenden Stromes gleich ist, bis eine deutliche Gasentwickelung an den Electroden auftritt, von da an scheint sie einen constanten Maximalwerth zu behaupten. Andere Beobachter haben jedoch in Uebereinstimmung mit den älteren Beobachtungen im Gegensatze zu diesem letzten Ergebnisse Exner's gefunden, dass sich die electromotorische Kraft der Polarisation noch über diejenige Grenze hinaus steigern lässt, welche zum Eintritte einer merklichen Zersetzung erforderlich ist[1]). Vielleicht erklärt sich dies jedoch dadurch, dass bei Strömen von hoher electromotorischer Kraft neue secundäre Processe hinzutreten.

[1]) Vergl. Hallock, Wiedem. Ann. Bd. 16, S. 74, und A. Bartoli, Il Nuovo Cimento 3. Serie, Bd. 7, S. 234.

14. Die electrolytische Convection und die condensatorischen Eigenschaften der Zersetzungszellen.

Während es sich bei den mitgetheilten Versuchen um Polarisationen durch länger dauernde Ströme handelte, ist andererseits beobachtet worden, dass, wenn man Ströme von sehr starken electromotorischen Kräften auf äusserst kurze Zeit durch eine Zersetzungszelle schliesst, zwar keine Gasentwickelung eintritt, jedoch eine kräftige Polarisation erzeugt wird.

W. Thomson, Maxwell, Varley[1]), Helmholtz[2]), Herwig[3]), Colley[4]) haben darauf hingewiesen und experimentell dargethan, dass somit das Verhalten einer Zersetzungszelle für schwache Ströme oder sehr kurze Zeit dauernde starke Ströme grosse Aehnlichkeit mit dem eines doppelten Condensators von sehr grosser Oberfläche hat. Bei Zuführung einer Electricitätsmenge, welche zum Hervorbringen einer Zersetzung unzureichend ist, verhält sich die Oberfläche jeder Electrode wie ein Condensator von äusserst geringer Dicke des isolirenden Mediums. — Bei jeder Schwankung der electromotorischen Kraft erfolgt eine kurze Zeit dauernde gleichförmige Schwankung der Stromstärke. Vom Standpunkte der radicalen electrochemischen Theorie aus sollte man eigentlich vermuthen, dass so lange, bis die electromotorische Kraft des polarisirenden Stromes die zum Eintritt einer Wasserzersetzung nöthige Höhe erreicht hat, die zu electrolysirende Flüssigkeit sich vollständig wie ein Nichtleiter (Dielectricum) verhielte und überhaupt erst mit Beginn der Zersetzung des Electrolytes ein Strom durch die Zersetzungszelle hindurchgehen könne.

Dem entgegen steht jedoch die längst bekannte Thatsache, welche auch die im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen Exner's aufs Neue bestätigen, dass selbst Ströme von äusserst geringer electromotorischer Kraft lange Zeit durch eine Zersetzungszelle hindurchgehen und die Electroden zu polarisiren im Stande sind.

Nach dem Faraday'schen Gesetze, dass sowohl im Elemente als in jeder eingeschalteten Zersetzungszelle immer äquivalente Mengen der chemischen Processe sich vollziehen sollen und mit Rücksicht darauf, dass dann die negativen Wärmetönungen der Zersetzung grösser wären, als die positiven Wärmetönungen der in der Electricitätsquelle sich vollziehenden Verbindungen, scheint zunächst in diesen unzweifelhaft constatirten Thatsachen eine Verletzung des Principes von der Constanz der Energie enthalten zu sein.

---

[1]) Philos. Transact. Bd. 161, S. 129.
[2]) Pogg. Ann. Bd. 150, S. 483; Wiedem Ann. Bd. 7, S. 337.
[3]) Wiedem. Ann. Bd. 2, S. 566; Bd. 4, S. 187 u. 465.
[4]) Wiedem. Ann. Bd. 7, S. 206 bis 246; Bd. 15, S. 94 bis 111.

Helmholtz erklärt diese Erscheinungen dadurch, dass er annimmt, der electrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff werde von der Flüssigkeit zum Theil aufgelöst und von dieser fortgeführt und verbinde sich dann mit Sauerstoff, den er auf der Platte vorfinde, so dass in jedem Momente eben so viel von dem Electrolyten wieder gebildet als zersetzt werde. Die vom Strome geleistete Arbeit beschränke sich somit auf den Transport des einen Ions von einer Electrode zur anderen. Helmholtz nennt diesen Transport die electrolytische Convection. Die auf diese Weise erzeugte andere Vertheilung der Gase an der Electrode aber bewirke die scheinbaren condensatorischen Eigenschaften der Zelle und sei Veranlassung der entstehenden Polarisation. Andererseits kann man gewiss auch annehmen, dass die vom Strome bewirkte Hineinpressung der electrolytischen Gase in die Electroden eine electromotorische Erregung derselben veranlasse.

Exner setzt, gestützt auf die allgemein verbreitete Meinung von der Molecularconstitution der Substanzen, voraus, jeder Electrolyt enthalte bereits eine Anzahl in ihre Bestandtheile zerfallener, also dissociirter Molecüle, so dass schon die geringste Zuführung electrischer Energie eine Zunahme dieser Dissociation und eine andere Vertheilung der zerlegten Molecüle zu bewirken im Stande sei. Die Anzahl der zerlegten Molecüle aber sei der Stromstärke proportional; die Polarisation jedoch, und hierin liegt der unsicherste Punkt seiner Erklärung, sei, bis das Maximum erreicht ist, der Menge der ausgeschiedenen Ionen proportional. Zu einem ähnlichen Resultate ist jedoch auch Kohlrausch gelegentlich seiner Untersuchungen über das Leitungsvermögen durch andere Schlüsse geführt worden.

Exner meint nun, so lange die electromotorische Kraft der polarisirenden Kette kleiner sei als der Werth, welcher der Wärmetönung des electrolytischen Processes entspricht, werden die Ionen in ihrer ganzen Menge zur Bildung der Polarisation verwendet, von einer sichtbaren Electrolyse könne nicht die Rede sein. Als Ursache der electromotorischen Kraft der Polarisation sieht nun Exner die Rückbildung des Electrolytes aus den Ionen an; ebenso wie die Verbindungswärme der in der Kette befriedigten Affinitäten die Ursache des primären Stromes ist. Ist die electromotorische Kraft der Kette grösser als die der Polarisation, so geht die Zersetzung des Electrolyten schneller vor sich, als die gleichzeitige Rückbildung desselben, es tritt daher eine Ausscheidung der Ionen ein.

Durch diese Rückbildung werden nach Oeffnung des primären Stromes allmälig die ausgeschiedenen Ionen wieder consumirt, und damit nähert sich die Polarisation asymptotisch dem Werthe Null.

15. Exner's Ansichten über die Ursachen der Electricitätsentwickelung.

Im consequenten Verfolg seiner Anschauungen ist Exner dazu geführt worden zu behaupten, der chemische Process sei überhaupt die einzige Ursache der electromotorischen Erregung [1]). Er leugnet daher die Existenz einer electromotorischen Kraft bei Contact zweier Substanzen, welche weder auf einander chemisch wirken und auf welche auch die umgebenden Gase nicht chemisch wirken, überhaupt. Den Volta'schen Fundamentalversuch bringt er auf folgende Weise in Zusammenhang mit der electrochemischen Lehrmeinung [2]).

Ein blankes Stück eines oxydirbaren Metalles (Zink) erfährt in einer Atmosphäre, welche Sauerstoff enthält, eine Oxydation. Diesem Verbrennungsprocesse entspricht eine Electricitätsentwickelung. Positive Electricität geht auf das Oxyd, negative auf das Metall über. Wäre es möglich, diesen Process zu einem dauernden zu gestalten, indem man die entgegengesetzten Electricitäten immer abfliessen liesse, so würde die electromotorische Kraft der Combination Metall-Sauerstoff sich aus der Wärmetönung der Verbindung des Metalles mit Sauerstoff (aus der Verbrennungswärme) berechnen lassen. Die Abführung der beiden geschiedenen Electricitätsmengen ist jedoch nicht möglich, denn das gebildete Zinkoxyd ist ein Isolator und hält die positive Electricität zurück. Es könne somit nur die negative Electricität dem leitenden Zink entlang strömen, was nur eine halb so grosse Stromstärke erzeugen könne, als wenn beide Electricitäten abgeführt werden könnten.

Leitet man das Zink ab, welches in Sauerstoff oxydirt wurde, so kommt dessen Potential auf Null, aber die Oxydschicht bleibt mit der Hälfte [3]) der Potentialdifferenz geladen, welche der Wärmetönung des Oxydationsprocesses des Zinks entspricht. Wenn man nun beim Volta'schen Fundamentalversuche die mit einer Oxydschicht überkleidete Zinkscheibe als die eine Platte eines Luftcondensators benutzt und ihr im isolirten Zustande eine isolirte Platinplatte nähert, so wird im Platin [4]), welches durch den Sauerstoff der Atmosphäre selbst nicht afficirt wird, negative Electricität durch die positive Ladung der Zinkoxydschicht influenzirt

---

1) Ausgenommen sind selbstredend die thermoelectrischen Erscheinungen.

2) F. Exner, Ueber die Ursache der Electricitätserregung beim Contact heterogener Metalle. Wiedem. Ann. Bd. 9, S. 591 bis 613.

3) Gegen die Richtigkeit dieses Schlusses sind sowohl von F. Schulze-Berge, Wiedem. Ann. Bd. 15, S. 442, als auch von Stoletow, Journ. d. St. Petersburger Phys.-chem. Ges. Bd. 13, Phys. Theil, S. 135 bis 146, berechtigte Einwürfe gemacht worden. Auch nach der Ableitung bleibt die Potentialdifferenz $2e$ und nicht e.

4) Einem von Sauerstoff nicht oxydirbaren Metalle.

und positive Electricität frei. Werden beide Metallplatten durch einen Leiter verbunden, so gleicht sich die negative Electricität des Zinks gegen die freie positive Electricität des Platins aus und es bleibt in den Platten eine Potentialdifferenz zurück, welche die Hälfte von derjenigen ist, welche der Wärmetönung des Oxydationsprocesses des Zinks entspricht.

Bezeichnet man diese Potentialdifferenz mit e und die Wärmetönung des Oxydationsprosesses des Zinks mit w, die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes mit 1 und die Wärmetönung der sich in einem solchen Elemente vollziehenden Reactionen mit W (= 50 100), so müsste hiernach die Proportion gelten:

$$e : 1 = \frac{w}{2} : W.$$

Hieraus würde folgen:

$$e = \frac{w}{2\,W} \qquad 26)$$

Bezeichnet man für ein anderes oxydirbares Metall die entsprechenden Grössen, die bei Zink e und w hiessen, mit e' und w', so erhält man für dieses Metall:

$$e' = \frac{w'}{2\,W}.$$

Bei Contact zweier verschiedener oxydirbarer Metalle erhält man somit eine Potentialdifferenz $e - e'$:

$$e - e' = \frac{w - w'}{2\,W} \qquad 27)$$

Die von Exner [1]) selbst und ebenso die von Edelmann [2]) angestellten Versuche bestätigen die Ergebnisse dieser Theorie in sehr auffallender Weise.

---

[1]) F. Exner, Ueber die Ursache der Electricitätserregung beim Contact heterogener Metalle. Ber. d. Wien. Akad. Bd. 80 und Wiedem. Ann. Bd. 9, S. 591 bis 613.

[2]) Edelmann, Carl, Repert. d. Experimentalphys. Bd. 16, S. 412.

		Potentialdifferenz, beobachtet am Electrometer	Verbrennungswärmen	Electromotorische Kraft, nach Gleichung 26) berechnet
Exner	Zink, Platin	0,88	(Zn, O) = 42 700 (Pt, O) = 0	0,88
	Kupfer, Platin	0,37	(Cu, O) = 18 600 „	0,38
	Eisen, Platin	0,70	(Fe, O) = 33 000 „	0,70
	Silber, Platin	0,08	(Ag, O) = 3 500 „	0,06
Edelmann	Kupfer, Eisen	0,33	(Cu, O) = 19 000 (Fe, O) = 33 000	0,32
	Eisen, Zink	0,18	(Fe, O) = 33 000 (Zn, O) = 42 700	0,18
	Kupfer, Zink	0,50	(Cu, O) = 19 000 (Zn, O) = 42 700	0,50

Damit scheint constatirt zu sein, dass die bei Contact zweier Metalle auftretende Electricitätsentwickelung von der chemischen Einwirkung der umgebenden Gase auf die Metalle abhängt [1]).

16. Exner's Theorie der galvanischen Elemente.

Späterhin hat F. Exner auch eine mit den vorstehenden Anschauungen eng zusammenhängende Theorie der galvanischen Elemente gegeben. Auch diese gipfelt darin, dass er die Existenz von Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen solcher Substanzen leugnet, welche nicht chemisch auf einander wirken; electromotorische Kräfte sind nach Exner nur da vorhanden, wo chemische Veränderungen vor sich gehen. Ein Element besteht somit in seiner einfachsten Form nur aus zwei Substanzen [2]), welche chemisch auf einander wirken, z. B. Zink in Wasser. Ersteres bildet den negativen, letzteres den positiven Pol. Alles, was sonst noch beigefügt werde, habe lediglich ein practisches Interesse. Zumal sei der negative Pol, sofern er von dem electrolytischen Processe in der Flüssigkeit nicht angegriffen werde, ohne Einfluss auf die electromotorische Kraft [3]) der Kette.

[1]) Qualitativ hatte Brown, Phil. Mag. (1878) 5. Serie, Bd. 6, S. 142 und (1879) Bd. 7, S. 411, schon früher festgestellt, dass die Spannungsreihe der Metalle in verschiedenen Gasen verschieden sei.

[2]) F. Exner, Die Theorie der galvanischen Elemente. Wiedem. Ann. Bd. 11, S. 1036 bis 1038.

[3]) Letzteres spricht schon D. Thomsen aus: Wiedem. Ann. Bd. 11, S. 266, Zeile 10 v. o.

Die Potentialdifferenz S der Pole eines Elementes ist nach Exner lediglich abhängig von den Wärmetönungen der in seinen Ionen sich vollziehenden chemischen Processe. Die freie Spannung an den Polen ist abhängig von Capacitäten beider Pole. Ist die Capacität des positiven Poles C, die des negativen c, so ist die

$$\text{freie Spannung am} \begin{Bmatrix} \text{negativen Pole} = - S \cdot \dfrac{C}{C + c} \\ \text{positiven Pole} = + S \cdot \dfrac{c}{C + c} \end{Bmatrix} \quad . \quad 28)$$

Unstetigkeiten des Potentiales findet Exner bei Untersuchung mit dem Electrometer auch nur da, wo eine chemische Wirkung stattfindet, z. B. beim Smée'schen Elemente (Zn, H_2SO_4 aq, Pt) nur an der Berührungsstelle zwischen Zink und Schwefelsäure, nicht aber an dem Contacte zwischen Schwefelsäure und Platin, oder Zink und Platin.

In den Elementen mit zwei Flüssigkeiten sind jedoch zwei Herde chemischer Wirkung und somit zwei Stellen vorhanden, an welchen das Potential sich sprungweise ändert, z. B. im Daniell an der Grenze Zn — H_2SO_4 und ferner an der Grenze H_2SO_4 — $CuSO_4$. An der ersten Stelle wird Zink oxydirt unter Reduction von Wasserstoff, der chemische Process ist also hier: (Zn, H_2SO_4) — (H_2, O); an der zweiten Stelle wird H_2 oxydirt und $CuSO_4$ reducirt; die Wärmetönung dieses Vorganges ist: (H_2, O) — (Cu, H_2SO_4). Eine besondere Stütze jedoch hat Exner seiner Theorie dadurch gegeben, dass es ihm neuerlich gelungen ist, chemische Elemente zu construiren, welche nur aus Grundstoffen bestehen, und deren electromotorische Kraft von ihm in vollkommener Uebereinstimmung mit der aus den Wärmetönungen berechneten gefunden worden ist.

Es war dieses Resultat von um so grösserer Bedeutung, als die meisten Contacttheoretiker galvanische Elemente nur dann für möglich hielten, wenn mindestens ein Bestandtheil derselben ein Electrolyt, ein zersetzbarer also chemisch nicht einfacher Leiter sei. Nach der Contacttheorie müsste in einer beliebigen Combination von Grundstoffen, z. B. von A, B, C, die Summe der Spannungsdifferenzen:

$$(A, B) + (B, C) + (C, A) = 0$$

sein. Ein dauernder galvanischer Strom wäre hiernach zwischen Grundstoffen nicht möglich.

Exner [1]) untersuchte besonders Elemente, welche aus den Metallen: Mg, Al, Zn, Pb, Ag, Cu, Pt und Brom oder Jod und Kohle gebildet waren [2]). Da der Leitungswiderstand von Brom und Jod sehr gross ist,

[1]) F. Exner, Ueber galvanische Elemente, die nur aus Grundstoffen bestehen etc., Wiedem. Ann. Bd. 15, S. 412 bis 439.

[2]) Hoorweg (Wiedem. Ann. Bd. 11, S. 138 etc.) hat in seiner Abhandlung: Thermische Theorie der Electricitätsentwickelung, Elemente Zn | S | Cu und Zn | C | Cu untersucht.

so wurde die Grösse der Potentialdifferenz untersucht, welche eintrat, wenn man gleichzeitig Kohle und Metall in das flüssige Brom oder Jod eintauchte. Die Kohle wurde zumeist zur Erde abgeleitet und der Ausschlag beobachtet, den man erhielt, wenn man mit dem Metalle das Electrometer berührte. Vorher hatte Exner die Grösse des Ausschlages beobachtet, den ein Daniell'sches Element hervorrief, an welchem ein Pol zur Erde abgeleitet war. Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht über seine Beobachtungsresultate:

Combination [1])	Exner's Versuche			Bemerkungen
	Wärmetönung (1 D. = 50130)	Electromotorische Kraft		
		beobachtet	berechnet	
Mg, Br, C . .	(Mg, Br_2) = ?	2,36 D.	—	
Al, Br, C . .	(Al_2, Br_6) = 239 300	1,60 „	1,61 D.	
Zn, Br, C . .	(Zn, Br_2) = 75 930	1,52 „	1,52 „	
Pb, Br, C . .	(Pb, Br_2) = 64 400	1,29 „	1,29 „	
Ag, Br, C . .	(Ag_2, Br_2) = 45 400	0,91 „	0,91 „	
Cu, Br, C . .	(Cu, Br_2) = 32 600	0,51 „	0,65 „	Ausschlag nicht constant
Pt, Br, C . .	(Pt_2, Br_2) = ?	0,04 „	—	
Mg, J, C . .	(Mg, J_2) = 78 700	1,57 „	—	
Zn, J, C . . .	(Zn, J_2) = 49 200	0,96 „	0,98 „	
Al, J, C . . .	(Al_2, J_6) = 140 700 (?)	0,77 „	0,93 „	Letzter Werth unsicher
Hg, J, C . . .	(Hg, J_2) = 34 300	0,55 „	0,68 „	
Ag, J, C . . .	(Ag_2, J_2) = 27 600	0,56 „	0,55 „	
Pt, J, C . . .	(Pt, J_2) = ?	0,01 „	—	

Die Uebereinstimmung in so vielen Fällen ist in der That eine sehr befriedigende und spricht in der That sehr zu Gunsten der electrochemischen Theorie [2]).

[1]) Der positive Strom ging überall vom Metall durch das Brom oder Jod zur Kohle. Die Kohle war also der positive Pol.

[2]) Ob auch die Untersuchungen von Palmieri über Zink-Quecksilber-Eisenelemente (Rendic. d. R. Accad. di Napoli Bd. 9) und die schon erwähnten von Ayrton und Perry (Proc. of the Roy. Soc. Bd. 27) über ein Magnesium-Quecksilber-Platinelement mit hierher gehören, ist zweifelhaft. Es ist möglich, dass es sich hier lediglich um Thermoströme handelt, da man aus Versuchen von Obach (Pogg. Ann. Ergzgsbd. 7, S. 270) schliessen muss, dass Amalgame durch den Strom nicht rückwärts in Metall und Quecksilber zerlegt werden können. Der Process des Amalgamirens scheint somit kein reversibler zu sein. Er unterscheidet sich dadurch allerdings erheblich von den im Text beschriebenen Vorgängen, die sämmtlich reversibel sind. Auch die Versuche von Goosens (Wiedem. Ann. Bd. 16, S. 551) sprechen für die Ansicht Obach's.

17. Die Erklärung der Beobachtungsthatsachen aus der Contacttheorie.

Nachdem wir im Vorhergehenden gezeigt haben, in welcher Weise vom Standpunkte der electrochemischen Theorie aus die Versuche aufgefasst werden, soll im Nachstehenden dasselbe für die Contacttheorie geschehen.

Der eigentliche Kern der Contacttheorie, wie sie von Helmholtz [1]) am klarsten formulirt worden ist, beruht in der Annahme, dass die Ursache der Potentialdifferenz verschiedener Substanzen darin liege, dass verschiedene Substanzen eine verschieden starke Anziehungskraft auf die beiden Electricitätsarten ausüben. Man kann sich das folgendermassen erklären: Die Nachbarmolecüle zweier heterogener Stoffe stören gegenseitig ihre thermischen Bewegungszustände. Hierbei geht eine gewisse Quantität calorischer Energie verloren, und an deren Stelle kommt eine äquivalente Quantität electrischer Energie zum Vorschein.

Ferner wird angenommen, dass da, wo eine Electricitätsmenge $+e$ eintritt, die gleichgrosse Electricitätsmenge $-e$ austritt. Man braucht daher blos die an $+e$ geleisteten Arbeiten in Rechnung zu ziehen. Bezeichnet man den Werth der Potentialfunction in einem Metalle a mit φ_a, in einem anderen Metalle b mit φ_b, und die Arbeit, welche durch die Anziehungskräfte geleistet wird, wenn die Electricitätsmenge 1, aus irgend einem als Norm dienenden Metalle in das Metall a beim Contact übergeht, mit G_a, so findet zwischen den beiden Metallen a und b electrisches Gleichgewicht statt, wenn:

$$\varphi_a - G_a = \varphi_b - G_b \quad \ldots \ldots \quad 29)$$

ist. Die Grössen G_a und G_b sind somit Constante, welche die Stellung der Metalle in der Volta'schen Spannungsreihe angeben. Helmholtz nennt sie die galvanischen Werthe der Metalle. Nimmt man als das Metall, welches als Norm dient, für welches also der Werth $G = 0$ ist, das Metall an, aus dem die Quadranten des zur Untersuchung dienenden Quadrantenelectrometers bestehen, so sind $\varphi_a - G_a$ und $\varphi_b - G_b$ die Potentialwerthe, welche die beiden Metalle durch metallische Leitung den betreffenden Theilen des Electrometers mittheilen.

Um das von Faraday entdeckte electrolytische Grundgesetz zu erklären, nimmt Helmholtz [2]) an, dass in jeder electrolytisch zerlegbaren Verbindung jedes Aequivalent des Kation mit einem Aequivalent

---

[1]) Helmholtz, Die Erhaltung der Kraft. Berlin, Reimer, 1847, S. 48, und vollständiger in der Abhandlung: Ueber Bewegungsströme am polarisirten Platina. Wiedem. Ann. Bd. 11, S. 747 ff.

[2]) Wiedem. Ann. Bd. 11, S. 749.

positiver Electricität und jedes Aequivalent des Anion mit einem Aequivalent negativer Electricität verbunden sei. Jede Bewegung von Electricität in einer electrolytischen Flüssigkeit geschieht nur in der Weise, dass die Electricitäten an den Ionen haftend sich fortbewegen.

Damit Molecüle des positiven Ions electrisch neutral und chemisch unverbunden aus dem Electrolyten entweichen, muss die Hälfte davon ihre Aequivalente $+E$ abgeben und dafür die entsprechenden $-E$ aufnehmen. Dieser Vorgang ist mit einem grossen Arbeitsaufwande verbunden und bedingt die definitive Trennung der vorher bestandenen chemischen Verbindung.

Ist die electrolytische Flüssigkeit in Berührung mit zwei Electroden von ungleichem electrischen Potentiale, so tritt zunächst Ansammlung von Atomen des positiven Ions an der negativen Platte, des negativen an der positiven ein, bis im Innern der Flüssigkeit die Potentialfunction einen constanten Werth erreicht hat. Wenn sich mit positiver Electricität beladene Atome längs der äusseren Seite der Electrodenfläche ansammeln, werden an deren innerer Seite die entsprechenden Quanta negativer Electricität herangezogen. Es bildet sich eine electrische Doppelschicht, deren Moment so lange zunimmt, bis die an den beiden Electroden gebildeten Doppelschichten ausreichen, den zwischen ihnen durch die electromotorische Kraft der Kette bedingten Sprung des Potentialwerthes hervorzubringen. Eine solche Doppelschicht stellt also einen Condensator von ausserordentlich grosser Capacität dar.

So lange keine chemischen Processe die Menge der angesammelten Electricitäten verändern, ist das Potential der zwischen beiden Electroden befindlichen electrolytischen Flüssigkeit dadurch bestimmt, dass die gleichen Mengen $+E$ und $-E$ gebunden an ihre Ionen sich an den beiden Electroden angesammelt haben.

Ist E die Menge der angesammelten Electricität, F_1 und F_2 die Oberfläche der beiden Electroden, sind ferner C_1 und C_2 die Capacitäten der Flächeneinheiten, φ_1 und φ_2 die Potentialwerthe der Electrodenplatten, φ_0 die derjenigen der Flüssigkeit, so findet Gleichgewicht statt, wenn:

$$E = F_1 \,.\, C_1 \,.\, (\varphi_1 - \varphi_0), \quad E = F_2 \,.\, C_2 \,.\, (\varphi_0 - \varphi_2) \quad . \quad 30)$$

$$\varphi_1 - G_1 - \varphi_2 + G_2 = A \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 31)$$

wobei A die electromotorische Kraft des auf den Electrolyten wirkenden Stromes ist. Daraus folgt:

$$E \,.\, \left\{\frac{1}{F_1 \,.\, C_1} + \frac{1}{F_2 \,.\, C_2}\right\} = A + G_1 - G_2 \quad . \; . \; . \quad 32)$$

$$\varphi_1 - \varphi_0 = (A + G_1 - G_2) \,.\, \frac{F_2 \,.\, C_2}{F_1 \,.\, C_1 + F_2 \,.\, C_2} \,. \quad . \quad 33)$$

$$\varphi_0 - \varphi_2 = (A + G_1 - G_2) \,.\, \frac{F_1 \,.\, C_1}{F_1 \,.\, C_1 + F_2 \,.\, C_2} \,. \quad . \quad 34)$$

Um diesen Gleichgewichtszustand herzustellen, müssen die Electricitätsmengen $+ E$ und $- E$ der Anode zufliessen. Da die electrischen Doppelschichten einander sehr nahe und in Folge dessen die Capacitäten C sehr gross sind, so erscheint diese Electricitätsbewegung als ein nicht unbedeutender, aber schnell vergänglicher Strom. Diese soeben beschriebene Ladung der Platten nennt Helmholtz die condensatorische. Verbindet man beide Platten, nach Unterbrechung des electrolysirenden Stromes, so tritt ein ebenso grosser Rückstrom ein.

18. Helmholtz's Theorie der electrolytischen Ausscheidung der Ionen.

Es können jedoch auch vorübergehende oder dauernde Ströme auftreten, wenn irgend welche Processe stattfinden, die einen Theil der Electricität der Grenzschichten beseitigen.

Ein Theil der Electricität der Grenzschicht wird beseitigt durch die electrolytische Ausscheidung der Ionen. Dabei kommen theils electrische, theils moleculare Arbeiten in Betracht. Ist die für die Einheit der positiven Electricität hierbei geleistete moleculare Arbeit K_1, so ist die gesammte Arbeit, welche für die an die Kathode übergehende Einheit der positiven Electricität geleistet wird:

$$\varphi_1 - G_1 + K_1 - \varphi_{0,1},$$

worin $\varphi_{0,1}$ den Werth des Potentiales in der Flüssigkeit, dicht an der Aussenseite der electrischen Doppelschicht bezeichnet.

So lange diese Grösse positiv ist, wird der Uebergang nicht erfolgen, wohl aber, wenn sie negativ zu werden anfängt.

Der grösste Werth der Potentialdifferenz, welcher an der Kathodenfläche eintreten kann, ist also:

$$\varphi_1 - \varphi_{0,1} = G_1 - K_1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 35)$$

Analog gilt für die Anode:

$$\varphi_2 - \varphi_{0,2} = G_2 - K_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 36)$$

Sobald diese Grenze überschritten wird, fängt die electrolytische Action an.

Von dem Zeitpunkte an, wo an einer der Electroden die Dicke der electrischen Schicht so weit gewachsen ist, dass das Ion daselbst sich neutralelectrisch auszuscheiden beginnt, wird an dieser das Moment der electrischen Doppelschicht und daher auch die Potentialdifferenz nicht mehr wachsen können, sondern nur noch an der anderen Electrode, bis auch an dieser die Grenze der Zersetzung erreicht ist. Damit dies geschehe, wird (Gl. 31) die electromotorische Kraft der Kette

$$\varphi_1 - G_1 - \varphi_2 + G_2 = A$$

grösser als die Differenz der Moleculararbeiten an den Electroden bei der Zersetzung, d. h. grösser als $K_2 - K_1$ sein müssen.

Helmholtz wendet dieselbe Betrachtungsweise auch an, um die Stromstärken in den sogenannten constanten Ketten zu bestimmen. Zu dieser Art rechnet er alle solche, in welchen sich schon vor Schliessung des Stromes das während der Electrolyse bestehende electrische Gleichgewicht zwischen Metall und Flüssigkeit hat herstellen können.

Bezeichnet i die Intensität des Stromes, W den Widerstand in der metallischen, w den in der flüssigen Leitung, so ist nach dem Ohm'schen Gesetze:

$$\varphi_1 - \varphi_2 - G_1 + G_2 - A = - i \,.\, W \quad . \; . \; . \quad 36)$$

$$\varphi_{0,1} - \varphi_{0,2} = + i \,.\, w \,. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 37)$$

Da nun aber nach Gl. 30) und 36):

$$\varphi_1 - \varphi_{0,1} - G_1 = - K_1$$

$$\varphi_2 - \varphi_{0,2} - G_2 = - K_2,$$

so folgt:

$$K_2 - K_1 - A = - i \,.\, (W + w) \,. \quad . \; . \; . \; . \quad 38)$$

Ist, wie dies bei Elementen der Fall ist, $A = 0$, so ist $K_1 - K_2$ die einzige electromotorische Kraft im Leiterkreise. Die electromotorische Kraft eines constanten Elementes hängt also nur von der Differenz der molecularen Arbeit der electrolytischen Zersetzung ab, die durch die Constanten K (die Wärmetönungen der chemischen Processe) gemessen wird, und ist unabhängig von den galvanischen Werthen der Electroden.

19. Die electrolytische Convection.

Ist die zu electrolysirende Flüssigkeit Wasser mit Spuren von H_2SO_4, und ist in derselben unelectrischer Sauerstoff ($\pm$ 0) aufgelöst, so werden selbst sehr schwache Ströme, deren electromotorische Kraft zu einer Wasserzersetzung nicht ausreichend ist (auch abgesehen von den condensatorischen Ladungen der Zersetzungszelle), lange Zeit durch das Wasser hindurchgehen können.

Helmholtz erklärt dies dadurch, dass die Kathode ihre negative Electricität mit den Aequivalenten $+ E$ des Sauerstoffs austauschen könne. Der dadurch electrisch negativ gemachte Sauerstoff verbinde sich mit dem durch den Strom herangeführten electrisch positiven Wasserstoff. Da nun Sauerstoff eine geringere Anziehungskraft zur positiven Electricität hat als Wasserstoff, so wird dadurch die Potentialdifferenz an der Kathode erheblich herabgesetzt, und es wird schon eine geringe electromotorische Kraft genügen, in diesem Falle einen dauernden Strom hervorzubringen. Derselbe wird jedoch in seiner Intensität vollkommen von

der Geschwindigkeit abhängen, mit der durch Diffusion Sauerstoff an die Kathode herangeführt wird. An der Kathode verbindet sich dann neutraler $\pm$ O mit $+$ H_2, während an der Anode $\pm$ O aus der Verbindung H_2SO_4 ausscheidet. Das Wasser dient somit nur als Lösungsmittel für die Gase und vermittelt den Transport derselben. — Diese Art von Strömen, bei welchen somit die schwache electromotorische Kraft der auf den Electrolyten wirkenden Kette nur dazu dient, die gelösten Gasmolecüle fortzubewegen, nennt Helmholtz [1]) Convectionsströme [2]).

20. Die Wasserstoffocclusion des Platins und Palladiums.

Auch das von Graham zuerst am Palladium entdeckte Eindringen der Gase in die intramolecularen Zwischenräume der Metalle, die Erscheinung der Occlusion, bewirkt eine Verminderung der positiven electrischen Grenzschicht an der Kathode. Auch Platin ist im Stande, erhebliche Mengen von Wasserstoff zu occludiren, jedoch geschieht dies nur unter dem Einflusse von electromotorischen Kräften, welche eine Potentialdifferenz von etwa 1 Daniell gegen die Sauerstoff entwickelnde Anode hervorbringen. Das Eintreten von Wasserstoff in Platin geschieht also auch bei Einwirkung von electromotorischen Kräften, welche nicht zur Wasserzersetzung ausreichen, aber es ist ein langsamer Process, und es bedarf tagelanger Wirkungen, ehe das Platin mit occludirtem Wasserstoff gesättigt wird.

Der occludirte Wasserstoff tritt, so nimmt Helmholtz an, als $+$ H in das Platin ein, und dort wird um jedes occludirte H-Molecül negative Electricität angesammelt. Das Platin tritt gewissermaassen an Stelle des Atomcomplexes SO_4 in eine Verbindung mit dem Wasserstoff ein; jedoch ist dies nicht eine chemische Verbindung nach festem Gewichtsverhältnisse. Die chemische Arbeit, die zur Einleitung der Electrolyse nöthig ist, wird somit durch die Occlusion vermindert. Die Occlusion beginnt übrigens erst bei einer bestimmten electromotorischen Kraft ($^1/_5$ D.), bei ungefähr $^1/_2$ D. beginnt dann bereits die Wasserzersetzung, und erst von dieser Grenze der electromotorischen Kraft an kann eine neue Menge Wasserstoff zur Occlusion gebracht werden. Hat man durch jenseits dieser Grenze liegende Ströme das Platin mit Wasserstoffgas gefüllt, so genügen, bei geöffnetem primären Strome, geringe Erschütterungen unter Wasserstoffabgabe, um einen entgegengesetzten Strom hervorzubringen. Die bei circa $^1/_5$ D. bis höchstens $^1/_2$ D. occludirten

1) Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. 150, S. 483.

2) Auch die Ströme, welche beim Fliessen von Flüssigkeiten durch Röhren und an den Electroden vorbei auftreten, erklären sich leicht durch die mechanische Fortführung solcher electrisch geladenen Molecüle, welche sich behufs Herstellung electrischen Gleichgewichtes an den Wandungen respective Electroden angelagert haben.

Wasserstoffmengen können nur durch die Wirksamkeit von electromotorischen Kräften, welche den primären entgegengesetzt wirken, wieder aus dem Platin heraus gelöst werden.

21. Die Einwendungen gegen Exner's Versuchsresultate.

Die vorstehenden Ausführungen von Helmholtz zeigen zunächst, dass auch die Contacttheorie im Stande ist, die bisher bei der Electrolyse und verwandten electrischen Erscheinungen beobachteten Thatsachen zu erklären. Man muss bemerken, dass die zahlreichen Bestätigungen der Beziehungen zwischen den electromotorischen Kräften der Kette und den Wärmetönungen der sich innerhalb derselben abspielenden chemischen Processe, welche Exner erbracht hat, insoweit sie sich auf constante Elemente beziehen (und zu diesen sind auch die nur aus Grundstoffen bestehenden zu rechnen), nach der von Helmholtz abgeleiteten Gleichung 38) auch mit der Contacttheorie vollkommen im Einklange sind. Ferner kann die Contacttheorie alle jene electrischen Vorgänge mit in Betracht ziehen, welche in Concentrationsänderungen, Aenderungen des Aggregatzustandes, Dichtenänderungen, Lösungserscheinungen, Diffusion, Absorptionen, Strömungen etc. etc. ihre Ursache haben.

Dass es aber Vorgänge nicht chemischer Art giebt, welche ebenfalls Electricität hervorzubringen im Stande sind, dürften selbst die radicalsten Electrochemiker kaum in Abrede stellen. Die Hypothese, dass nur der sich vollziehende chemische Process eine electrische Erregung möglich mache, erklärt übrigens nicht im mindesten den Mechanismus dieses Zusammenhanges.

Aber auch die Versuche, auf welche Exner seine Verurtheilung der Contacttheorie stützt, sind nicht ohne Anfechtung geblieben. Dass seine Erklärung und Wiederholung des Volta'schen Fundamentalversuches [1]) nicht ganz einwurfsfrei ist, hat Exner später [2]) selbst zugegeben.

Aber auch die von ihm gefundenen Zahlen der Potentialdifferenzen, welche mit den aus den Verbrennungswärmen berechneten so überraschend übereinstimmen, weichen erheblich von denjenigen ab, welche andere Physiker gefunden haben, wie dies z. B. nachstehende Tabelle zeigt. Auch gegen die Art zu experimentiren (Exner bediente sich eines Paraffincondensators) hat Schulze-Berge [3]) beachtliche, von Versuchen unterstützte Einwendungen erhoben. So fand z. B.:

---

[1]) F. Exner, Zur Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches. Wiener Berichte Bd. 81, S. 1220.

[2]) F. Exner, Wiedem Ann. Bd. 15, S. 439.

[3]) Wiedem. Ann. Bd. 15, S. 442. Man vergleiche auch Ayrton und Perry, Philos. Mag. 4. Serie, Bd. 11, S. 53, und ferner Pellat, Journ. de Phys. Bd. 9, S. 145 und Bd. 10, S. 68.

	Potentialdifferenzen (in Dan.)				
	Exner[1])		Kohlrausch[2])	Hankel[3])	Ayrton und Perry[4])
	berechnet	beobachtet	beobachtet	beobachtet	beobachtet
Zn, Cu . . .	0,50	0,50	0,80	—	0,75
Zn, Pt . . .	0,88	0,88	0,98	0,98	0,98
Cu, Pt . . .	0,38	0,38	0,18	0,18	0,24
Fe, Pt . . .	0,70	0,70	0,31	0,31	0,37
Ag, Pt . . .	0,08	0,06	0,18	0,06	—

Es lässt sich nicht leugnen, dass die Abweichung der Exner'schen Zahlen von den leidlich unter sich übereinstimmenden Versuchen der übrigen Physiker das Vertrauen zu dem Werthe der Zahlen des Erstgenannten einigermaassen erschüttert hat. Nicht ganz so schlimm ist es Exner hinsichtlich seiner Behauptungen ergangen, dass die electromotorische Kraft der Polarisation jederzeit durch die Wärmetönung der Herstellung der electrolysirten Verbindung aus den Ionen gemessen werde, und dass die Beschaffenheit der negativen Electrode dann ohne Einfluss sei, wenn sie chemisch nicht verändert werde.

Hier sind es die von W. Hallock[5]) gefundenen Zahlen, welche zum Theil erhebliche Abweichung von den von Exner mitgetheilten zeigen. Die Tabelle a. f. S. enthält aus diesen Werthen nur diejenigen, welche unmittelbar mit den von Exner gefundenen vergleichbar sind.

Immerhin sind die Abweichungen nicht so bedeutend, dass man dieselben nicht aus den verschiedenen Beobachtungsweisen erklären könnte. Hallock bestimmte die Polarisation nämlich bei geschlossenem primären Strome mit Hülfe des Galvanometers, Exner arbeitete mit dem Electrometer. Auch hat Exner die Concentrationsgrade nicht angegeben, bei starken Strömen ist aber das Lösungsmittel nicht ohne Einfluss. Ferner bleiben diejenigen seiner Versuche unwiderlegt, welche mit geschmolzenen Electrolyten angestellt sind (AgJ_2, $AgBr_2$, AgCl).

---

[1]) Exner, Wiener Berichte Bd. 81, S. 1220.
[2]) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. 82, S. 1, und Bd. 88, S. 472.
[3]) Hankel, Pogg. Ann. Bd. 115, S. 57, und Bd. 126, S. 286.
[4]) Ayrton und Perry, Philos. Transact. 1880, S. 1, und Wiedem. Beibl. Bd. 4, S. 665.
[5]) W. Hallock, Ueber galvanische Polarisation und über das Smée'sche Element. Wiedem. Ann. Bd. 16, S. 56 bis 86.

Elektrolyte	Procentgehalt der Lösungen	Grösse der Polarisation in Daniells					
		Hallock's Versuche			Exner beobachtete am Electrometer	Berechnet aus den Wärmetönungen	
		Kohle		Platin			
		3 Bunsen geschl.	2 Bunsen geschl.	2 Bunsen geschl.		von Exner	von Hallock
H_2SO_4 . .	5	2,02	1,92	1,95	1,42	1,43	1,36
HCl . . .	6	—	1,54	1,33	1,60	1,61	1,57
NaCl . . .	6	2,37	2,17	1,97	2,08	2,06	2,12
NaJ . . .	5	1,48	1,43	1,24	1,25	1,24	1,07
$CuSO_4$ . .	5	1,20	1,18	1,34	1,13	1,15	1,12
$ZnSO_4$ . .	9,8	2,07	1,99	2,26	2,14	2,14	2,12
$AgNO_3$ . .	25	0,78	0,75	0,75	0,42	0,34	0,34

Hallock kann auch nicht zugeben, dass Platin von Chlor, welches electrolytisch auf demselben abgeschieden wird, angegriffen werde, was Exner behauptet. Eine Platinplatte, vor und nach der Electrolyse von Salzsäure gewogen, zeigte keine Gewichtsveränderung. Diese aber hätte doch stattfinden müssen, wenn die Ursache der nahezu constanten Differenz von ungefähr 0,3 Daniell, welche man beobachtet, je nachdem man Chlor an Platin- oder Kohlenelectroden entwickelt, in einer chemischen Veränderung des Platins gesucht werden sollte. Möglicherweise liegt die Ursache dieser Differenz aber darin, dass die andere Platinelectrode Wasserstoff occludirt.

Wenn man somit auch zugeben muss, dass gegen erhebliche Punkte der Exner'schen Versuche mit Recht gewichtige Einwände gemacht worden sind, so dass einzelne derselben viel von ihrem Werthe verlieren, so muss man andererseits doch auch bekennen, dass die überraschende Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung in so manchen Fällen denselben nach wie vor eine hervorragende Stellung anweist und zeigt, dass seine Anschauungen nicht zu weit von der Wahrheit entfernt sind. Gewiss giebt es neben dem chemischen Processe noch eine Anzahl anderer Vorgänge, bei welchen ebenfalls potentielle Energie in electrische Energie umgesetzt wird. Hierher gehören vor Allem die Occlusionserscheinungen, Endosmose, Diffusion, möglicherweise auch die Aggregats- und Concentrationsänderungen, also Vorgänge, bei welchen es sich nicht um die Bildung und Zerlegung chemischer Verbindungen handelt, die nach festen Gewichtsverhältnissen zusammengesezt sind.

Man muss zugeben, dass die sicher constatirten Versuchsresultate auf diesem Gebiete zur Zeit sich fast ausnahmslos ebenso gut nach der Contacttheorie, als nach der electrochemischen Theorie erklären lassen.

Beide Theorien sind aber überhaupt nicht so verschieden, als es erscheinen mag, und es ist sehr wahrscheinlich, dass in ihrem auf Grund sorgfältiger Versuche vollzogenen Ausbau beide schliesslich vollkommen in einander verschmolzen werden. Die electrochemische Theorie ist ja überhaupt keine Theorie im eigentlichen Sinne des Wortes, sie giebt über den causalen Zusammenhang der electrischen und chemischen Vorgänge keine Aufklärung, sondern begnügt sich mit der Constatirung der thatsächlichen Verhältnisse. Die Contacttheorie macht allerdings eine Anzahl von Annahmen, deren Berechtigung nur durch fortgesetzte experimentelle Prüfung der aus diesen Annahmen sich ergebenden Consequenzen geprüft werden kann; sie erhebt aber nur den Anspruch, den Werth einer Hypothese zu besitzen, welche für die weitere Erforschung des Erscheinungsgebietes als leitender Faden dienen soll.

Möglicherweise lösen sich beide Theorien in eine dritte, z. B. in eine thermische Theorie der electrischen Vorgänge auf [1]). Da bekanntlich zwischen Energie der Atombewegung und Energie der Molecularbewegung ein festes Verhältniss besteht, würde es eine solche Theorie erklärlich machen, warum zwischen den scheinbaren Anziehungskräften der verschiedenen Substanzen auf die Electricität und den chemischen Eigenschaften dieser Substanzen gewisse Beziehungen bestehen.

22. Einwendungen gegen die Aequivalenz von Wärmetönung und electromotorischer Kraft.

Gegen die Grundlage der mechanischen Theorie der electrochemischen Erscheinungen sind neuerdings von F. Braun [2]) Bedenken erhoben worden. Dieser behauptet direct [3]): „Bei jedem Processe, welcher innerhalb einer Kette (Zersetzungszelle) nach dem Faraday'schen Gesetze verläuft, geht ein Theil, aber nur ein Theil der Verbindungswärme in Stromarbeit über; der Rest der chemischen Wärme bleibt als solche im Element und macht einen Bestandtheil der sogenannten Wärme durch secundäre Processe aus.“ In dieser Form scheint der Satz zunächst einen Widerspruch gegen das Princip von der Aequivalenz zwischen den sich vollziehenden chemischen Processen und der electromotorischen

[1]) Man sehe z. B. Hoorweg, Die thermische Theorie der Electricitätsentwickelung. Wiedem. Ann. Bd. 9, S. 590, und Wiedem. Ann. Bd. 11, S. 133.

[2]) Die erste diesen Gegenstand berührende Abhandlung von F. Braun, Ueber die Electricitätsentwickelung als Aequivalent chemischer Processe (Wiedem. Ann. Bd. 5, S. 182 bis 215) enthält nur eine Reihe von Betrachtungen, welche nicht immer klar erkennen lassen, wie weit die Ansichten des Verfassers von den Erfahrungen der übrigen Physiker abweichen. In einer zweiten Abhandlung gleichen Namens (Wiedem. Ann. Bd. 16, S. 562 bis 593) theilt Braun eine Anzahl Messungen electromotorischer Kräfte und deren aus den Wärmetönungen berechneten Werthe mit.

[3]) a. a. O. Wiedem. Ann. Bd. 16, S. 563.

Kraft gar nicht zu enthalten, da bisher von keiner Seite bezweifelt worden ist, dass secundäre Processe mit localen Wärmeentwickelungen (z. B. an den Electroden) verbunden sind, und daher einer besonderen Behandlung bedürfen.

Die Sätze, welche im Vorhergehenden entwickelt worden sind, wurden stets mit der Einschränkung aufgestellt, dass locale positive oder negative Wärmeproductionen, welche mit dem Strome in keinem unmittelbaren Zusammenhange stehen, ausgeschlossen sein sollten. Als solche locale, secundäre Processe wurden ausdrücklich: Gasentwickelungen, zumal Ausscheiden von Gasen in anderem als dem gewöhnlichen Zustande, und Rückkehr dieser Gase in den normalen Zustand, freiwilliger Zerfall der primären Ionen, Concentrationsänderungen, Gasabsorptionen etc. bezeichnet.

Braun jedoch geht von einer Analogie mit den Processen bei Umwandlung von Wärme in Arbeit über und meint, dass ebenso wenig als der gesammte Wärmeinhalt eines Körpers in Arbeit verwandelt werden könne, es auch nicht möglich sei, die gesammte potentielle Energie der Affinität in Electricität umzusetzen. Es gehe vielmehr stets nur ein Theil derselben in electrische Energie über, ein anderer gehe in der Zelle in Wärme über, ähnlich wie bei der Verwandlung von Wärme in Arbeit stets ein Theil Wärme von höherer Temperatur in solche niederer Temperatur übergehe.

Jedenfalls ist diese Analogie insofern keine richtige, als erstens von der überhaupt in einer Substanz vorhandenen potenziellen Energie der Affinität stets nur ein Theil umgesetzt wird, nämlich der, welcher sich auf eine bestimmte mit ihm in Wirksamkeit tretende Substanz bezieht, und andererseits ist der nutzlos verloren gehende, im Weltraume zerstreute Theil der Energie in der Wärme zu suchen, welche zur Erwärmung des gesammten Leiterkeises nach dem Joule'schen Gesetze dient. Diese ist, wie die Behandlung der electrischen Maschinen ganz deutlich zeigt, solche Wärme, welche von höherer in niedere Temperatur übergeht.

Während für constante Ketten von J. Thomsen (siehe S. 679) auf experimentellem Wege und von Helmholtz auf dem Wege der Rechnung (Gl. 38, S. 711) aus den Grundannahmen der Contacttheorie nachgewiesen worden ist, dass die gesammte potentielle Energie der Affinität in electrische Energie umgesetzt wird, glaubt Braun nachweisen zu können, dass für jede Substanz ein charakteristischer, mit der Dissociationsfähigkeit derselben zusammenhängender Bruch x oder y existirt, welcher den electromotorischen Nutzeffect des Processes angiebt.

Braun nimmt also an, dass die electromotorische Kraft eines Daniell nicht

$$D = (Zn, O, H_2SO_4, aq) - (Cu, O, H_2SO_4, aq) = K_1 - K_2$$

sei, sondern

$$D = x.(Zn, O, H_2SO_4, aq) - y.(Cu, O, H_2SO_4, aq) = x.K_1 - y.K_2,$$

worin x und y die für Zinksulphat und Kupfersulphat charakteristischen Brüche sind [1]).

Späterhin berechnet er aus solchen Processen, für welche die Wärmetönung K_2 der einen Substanz verhältnissmässig klein ist ($Ag_2, O, HNO_3, aq = 33600$), aus seinen Beobachtungen Grenzwerthe für einige Substanzen, indem er für y die Werthe 0, $1/2$ und 1 einsetzt und findet, dass z. B. für $CuSO_4$ im Maximum $x = 0{,}68$ und für $ZnSO_4$ im Maximum $x = 0{,}83$ sein könne.

Die Beobachtungen sind zum Theil in der Weise angestellt, dass die electromotorische Kraft im offenen Stromkreise mit Hilfe des Electrometers gemessen wurde. Zum Theil wurde die electromotorische Kraft der Ketten dadurch gemessen, dass man die zu untersuchende Combination einmal hinter einander und dann gegen einander mit einem Normalelement von bekannter electromotorischer Kraft durch einen grossen Widerstand verband und die Stromstärken i_1 und i_2 in beiden Fällen beobachtete.

In den wenigen Fällen, in denen beide Methoden zur Anwendung kamen, sind häufig sehr beträchtliche Differenzen zwischen den Resultaten beider Methoden bemerkbar.

Die Untersuchungen ergeben erhebliche Differenzen besonders für die Combinationen mit Magnesium und mit Silber und für die Ketten, in welchen Lösungen von essigsauren und salpetersauren Salzen oder von Platin- und Goldchlorid vorkommen.

Es giebt einzelne Ketten darunter, in welchen die beobachtete electromotorische Kraft grösser, andere, in welchen sie kleiner ist, als es die Rechnung aus den Wärmetönungen ergiebt, in einigen Fällen verläuft der Process in entgegengesetzter Richtung, als man nach den Wärmetönungen erwarten sollte.

Wir fügen von jeder Art einige Beispiele bei:

a. Ketten, deren electromotorische Kraft kleiner ist, als die aus den Wärmetönungen berechnete.

	Electromotorische Kraft (D. = 1)		
	beobachtet *)	berechnet *)	Differenz
$Zn \mid ZnSO_4 \mid Ag_2SO_4 \mid Ag$	1,374 1,358	1,712 1,680	— 0,344 — 0,322
$Cd \mid CdSO_4 \mid Ag_2SO_4 \mid Ag$	1,035 1,039	1,382 1,355	— 0,347 — 0,315
$Cu \mid CuSO_4 \mid Ag_2SO_4 \mid Ag$	0,336 0,369	0,712 0,699	— 0,376 — 0,330

1) Wiedem. Ann. Bd. 16, S. 564. Man vergleiche dagegen die Helmholtz'sche Entwickelung, nach welcher: $i.(W + w) = K_1 - K_2$ (und nicht $= x.K_1 - y.K_2$) ist, in unserem Paragraph 18, S. 711, Gl. 38).

*) Die oberen Zahlen rühren von Braun her, die unteren von A. Wright, Phil. Mag. Ser. 5, Bd. 14, S. 202 u. s. f.

b. Ketten, deren electromotorische Kraft grösser ist, als die aus den Wärmetönungen berechnete.

	Electromotorische Kraft (D. = 1)		
	beobachtet	berechnet	Differenz
Pb | $PbAl_2$ | $CuAl_2$ | Cu	0,451	0,310	+ 0,141
Cd | $CdSO_4$ | $FeSO_4$ | Fe	0,096 (?)	— 0,072	+ 0,17
Zn | $ZnSO_4$ | $FeSO_4$ | Fe	0,40 (?)	0,26	+ 0,14
Zn | $ZnBr_2$ | $CuBr_2$ | Cu	1,06	1,00	+ 0,06
Ag | $AgNO_3$ | HNO_3 | $PtCl_4$ | Pt .	0,073 bis 0,14	— 30,6	+ 0,37 bis 0,44

Hierunter finden sich auch zwei Beispiele, in welchen die Vorzeichen der berechneten und beobachteten electromotorischen Kraft entgegengesetzt sind.

Unzweifelhaft sind die Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Werthen zumeist zu gross, um durch unvermeidliche Messungsfehler erklärt werden zu können. Es fehlt jedoch an einer genauen Untersuchung der in den Ketten durch den chemischen Process gebildeten Producte, und es liegt daher die Vermuthung nahe, dass die chemischen Vorgänge wesentlich anders verlaufen sind, als bei Berechnung der electromotorischen Kraft aus den Wärmetönungen angenommen worden ist.

Als eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Satzes, dass die von einer Kette entwickelte electrische Energie der consumirten potentiellen Energie der Affinität äquivalent sei, hat J. Thomsen[1]) die Bedingung vorangeschickt, dass in der offenen Kette keine chemischen Reactionen eintreten können, sondern dass dies erst bei Schluss derselben geschieht, ferner dass Nebenwirkungen ausgeschlossen seien, die zwischen den ursprünglichen und den durch den Strom gebildeten Körpern stattfinden.

Die von J. Thomsen untersuchten Ketten genügen diesem Anspruche ziemlich gut und die beobachteten electromotorischen Kräfte stimmen mit den berechneten fast vollkommen überein. Die von Braun untersuchten Ketten, welche grosse Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung zeigen, sind zum Theil solche, bei welchen sich der Verlauf der Reaction nicht von vorn herein mit Sicherheit übersehen lässt, zum Theil aber auch sind es solche, welche diesen von Thomsen aufgestellten selbstverständlichen Bedingungen nicht genügen. Jedenfalls ist es im hohen Grade unwahrscheinlich und spricht sehr gegen die Braun'sche Hypothese, dass in denjenigen Fällen, in welchen es sich um

[1]) J. Thomsen, Wiedem. Ann. Bd. 10, S. 259.

einfache, leicht übersehbare Reactionen handelt, und bei welchen den Gültigkeitsbedingungen der Aequivalenz genügt wird, jedesmal gerade die eigenthümliche Beziehung zwischen x und y existirt, dass

$$x \,.\, K_1 - y \,.\, K_2 = K_1 - K_2$$

ist, wenn man mit K_1 und K_2 die Wärmetönungen der in der Kette sich vollziehenden, entgegengesetzt verlaufenden Reactionen bezeichnet.

Die lediglich aus Elementen zusammengesetzten Ketten, welche wir im Paragraph 16 besprochen haben, sind endlich die überzeugendsten Widerlegungen und beweisen, dass wenigstens für die von Exner untersuchten Brom- und Jodverbindungen, also wieder für einfache, leicht übersehbare Reactionen, $x = y = 1$ ist [1]).

Mindestens ist es hiernach sehr unwahrscheinlich, dass die Braun'sche Ansicht richtig ist, und man wird so lange die Beweiskraft seiner Versuche bestreiten können, bis von ihm nachgewiesen worden ist, dass die chemischen Reactionen in den untersuchten Ketten wirklich auch so verlaufen sind, wie bei Berechnung der electromotorischen Kräfte aus den Wärmetönungen von ihm angenommen worden ist. Bei genauer Untersuchung wird sich wohl überall ergeben, dass die primären Zersetzungsproducte anderweite Umsetzungen erfahren haben, und dass dadurch die electromotorische Kraft beeinflusst worden ist. Es ist zumeist ziemlich schwierig sich eine vollständig zutreffende Vorstellung von all den Reactionen zu bilden, die in einem Elemente oder einer Zersetzungszelle sich vollziehen. Die Thermochemie hat ausreichend gezeigt, wie der Verlauf der chemischen Processe auch in quantitativer Beziehung von der relativen Menge der Stoffe, Temperatur, Wirkungsdauer, Concentration etc. abhängt.

Man kann zugeben, dass die vollständige Umsetzung der potentiellen Energie der Affinität in electrische Energie nur in seltenen Fällen erreichbar sein wird, da secundäre, nicht vollkommen umkehrbare Phänomene fast nie vollkommen ausgeschlossen werden können; deshalb braucht man jedoch noch lange nicht der Grundannahme Braun's beizustimmen, dass nur ein für jede Verbindung charakteristischer und für diese Substanz constanter Bruchtheil der durch die Wärmetönung ausgedrückten potentiellen Energie in electrische Energie umsetzbar sei.

---

[1]) Diese Versuche würden auch die Hilfsmittel abgegeben haben, um die Werthe von x und y in einigen Fällen zu berechnen. Dies wäre um so mehr möglich gewesen, als die Arbeit Exner's bereits über ein halbes Jahr vor dem Abschluss der Braun'schen Arbeit erschienen war (Exner 1. Juli 1881 und Braun März 1882).

23. Schlussbetrachtungen über die Beziehung zwischen Arbeit und electromotorischer Kraft[1]).

Schliesst man eine constante Kette durch einen Leiter, so verwandelt sich unter den früher mitgetheilten Bedingungen die vom chemischen Processe consumirte potentielle Energie vollständig in Wärme. Ist T die Zeit, welche erforderlich ist, um die einem Gramm Wasserstoff äquivalente Menge der reagirenden Stoffe (ein Aequivalent) in Wechselwirkung treten zu lassen, ferner F die electromotorische Kraft der Kette, i die Stromstärke und Q die in der Secunde nach dem Joule'schen Gesetze in Kette und Leiter im Ganzen entwickelte Wärmemenge und K die algebraische Summe sämmtlicher im Elemente geleisteten chemischen Arbeiten, so ist

$$K = Q \, . \, T = F \, . \, i \, . \, T \qquad \qquad 39)$$

und diese Gleichung ist vollständig identisch mit der früher von uns aufgestellten Gleichung 16), Seite 632.

Wird nun in jeder Secunde im Leiterkreise vom Strome eine Arbeit q geleistet, so wird die Stromstärke auf i', die electromotorische Kraft auf F', die per Secunde nach dem Joule'schen Gesetze im gesammten Leiterkreise erzeugte Wärme auf Q' sinken und zum Verbrauch von je einem Aequivalente im Elemente wird nunmehr eine Zeit T' erforderlich sein. Alsdann ist:

$$K = Q' \, . \, T' + q \, . \, T' = F' \, . \, i' \, . \, T' + q \, . \, T' \qquad 40)$$

und diese Gleichung ist identisch mit der früher von uns aufgestellten Gl. 17), S. 632. Setzt man:

$$q \, . \, T' = S,$$

so ist S die Arbeit, welche der Strom leistet, während je ein Aequivalent der Verbindung im Elemente gebunden und zersetzt wird. Durch Division der letzten Gleichungen durch K findet man unter Rücksicht auf Gl. 39):

$$1 = \frac{F' \, . \, i' \, . \, T'}{F \, . \, i \, . \, T} + \frac{S}{K} \qquad \qquad 41)$$

Da nun aber (man sehe auch S. 633, Z. 21 v. o.) die Zeit, welche erforderlich ist, um ein Aequivalent (Zn zu lösen, Cu niederzuschlagen im Daniell'schen Elemente) zu consumiren, immer der Stromstärke umgekehrt proportional ist, so muss stets:

$$i \, . \, T = i' \, . \, T' \qquad \qquad 42)$$

---

[1]) Man vergleiche den interessanten Aufsatz von Colley: Ueber die in einem geschlossenen Stromkreise geleistete Arbeit äusserer Kräfte. Wiedem. Ann. Bd. 16, S. 39 bis 56.

sein. Mit Rücksicht darauf folgt aus Gl. 41):

$$\frac{S}{K} = \frac{F - F'}{F} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 43)$$

Alsdann ist $F - F'$ die electromotorische Gegenkraft φ, welche die vom Strome geleistete Arbeit im Leiterkreise erzeugt.

Die Grösse φ ist negativ, wenn eine positive Arbeit vom Strome geleistet wird; hingegen ist φ positiv, wenn im Leiterkreise eine Arbeit von äusseren Kräften geleistet wird.

Die Richtigkeit dieses Satzes, der eine einfache Consequenz des Satzes von der Constanz der Energie ist, wurde durch die vorhergehenden Abschnitte bereits in mehreren Fällen sicher constatirt. Wir haben ihn bewiesen für den Fall, dass es sich um das Treiben eines electromagnetischen Motors handelt, in dem Abschnitte D (Induction). Wir haben dessen Gültigkeit ferner gezeigt, wenn es sich um die Zersetzung eines Electrolyten handelt; es geschah dies nahezu in jedem der vorhergehenden Paragraphen des Abschnittes E. Handelt es sich um eine electrische Endosmose, bei welcher Niveauveränderungen schwerer Flüssigkeiten eintreten, so ist die electrische Energie der von Quincke entdeckten Diaphragmenströme der Vorgang, welcher der Arbeitsleistung äquivalent ist[1]).

Die Gleichung 43) können wir auch in der Form schreiben:

$$\frac{F}{K} = \frac{\varphi}{S} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 44)$$

Dann liegt es nahe, nach der physikalischen Bedeutung dieser constanten Quotienten $\frac{F}{K}$ und $\frac{\varphi}{S}$ zu fragen.

Es ist nun K eine Arbeits-, eine Energiemenge, F eine Potentialdifferenz und bekanntlich:

$$K = F \, . \, M. \quad \ldots \ldots \ldots \quad 45)$$

wenn M die Electricitätsmenge bezeichnet, welche den Leiterkreis durchfliesst, während die Arbeitsmenge K im Elemente consumirt wird. Betrachten wir die in der Zeiteinheit durch den Leiterkreis fliessende Electricitätsmenge, so ist M identisch mit der Stromstärke i, denn Stromstärke ist die durch jeden Querschnitt des Leiterkreises per Secunde fliessende Electricitätsmenge[2]).

Treten mehrere Arbeitsleistungen, S_1, S_2, S_3 etc., in dem Leiterkreise auf und sind die entsprechenden electromotorischen Kräfte φ_1, φ_2, φ_3 etc., so ist auch:

$$\frac{K}{F} = \frac{S_1}{\varphi_1} = \frac{S_2}{\varphi_2} = \cdots = M,$$

---

[1]) Man sehe Quincke, Pogg. Ann. Bd. 113, S. 513; vergl. auch Colley, Pogg. Ann. Bd. 157, S. 405.

[2]) Diese Gleichung 45) ist demnach identisch mit Gl. 13), S. 631, wobei $m = J$ gesetzt ist, weil wir annehmen, dass alles in gleichartigen Einheiten (g, cm, sec) ausgedrückt ist.

somit auch:

$$\frac{K \pm S_1 \pm S_2 \pm S_3 \pm \cdots}{F \pm \varphi_1 \pm \varphi_2 \pm \varphi_3 \pm \cdots} = M,$$

wofür wir kürzer schreiben:

$$\frac{\Sigma K}{\Sigma F} = M. \quad \ldots \ldots \quad 46)$$

Da wir nun bei unseren Betrachtungen stets annehmen, dass eine bestimmte constante Electricitätsmenge M den Leiterkreis durchwandert (zumeist setzt man der Einfachheit wegen $M = 1$), so folgt daraus, dass jede Aenderung von ΣK eine entsprechende Aenderung des Potentialniveaus ΣF bedingt.

Sind die ursprünglich von uns betrachteten Grössen F und K beide Null, so bleibt die Gleichung 46) ungeändert, man erkennt daraus, dass die electromotorische Kraft φ eine durchaus selbstständige, von der Anwesenheit oder Abwesenheit von K und F unabhängige Existenz hat, deren Grösse und Vorzeichen lediglich durch S bedingt wird. Die in der Zeiteinheit geleistete Arbeit q hängt wesentlich von der electromotorischen Kraft der ursprünglich wirkenden Kette, von F ab; S jedoch ist davon ganz unabhängig. Es ist nämlich:

$$q = \varphi \,.\, i' = \varphi \cdot \frac{F - \varphi}{R} \quad \ldots \ldots \quad 47)$$

Da nun:

$$S = q \,.\, T' = \varphi \,.\, i' \,.\, T' \quad \ldots \ldots \quad 48)$$

und $i' \,.\, T' = M$ und M eine constante Electricitätsmenge ist, so wird aus der Formel für S somit F und R ganz eliminirt.

Auf alle Fälle muss man annehmen, dass ΣK eine positive Grösse sei. Wäre ΣK negativ, so handelte es sich also in einer Kette um eine freiwillige (endothermische) Reaction, bei der Wärme absorbirt würde [1]). Wäre eine solche im Stande, einen Strom zu erzeugen, so müsste der Strom im gesammten Schliessungskreise von einer Wärmeabsorption begleitet sein. Das ist nach dem Joule'schen Gesetze aber unmöglich.

Als ein Beispiel, dass ΣK nicht negativ sein kann, haben wir z. B. (in Paragraph 5, S. 677) schon den Fall erwähnt, dass ohne Mithülfe secundärer Processe (Occlusion, Convection) Wasser nicht durch eine Kette zersetzt werden kann, deren electromotorische Kraft kleiner als 1,36 Daniell ist.

Auf Grund der Formel 46):

$$\frac{\Sigma K}{\Sigma F} = Const.$$

kann man behaupten, dass jede Aenderung des Arbeitswerthes ΣK, die sich im geschlossenen Leiterkreise vollzieht, einer Aenderung von ΣF

[1]) Braun glaubt solche gefunden zu haben. Wiedem. Ann. Bd. 16, S. 570.

entsprechen muss, und es liegt kein Grund vor, aus dem man schliessen müsste, dass nur chemische Arbeiten allein Aenderungen von ΣF bewirken können. Jede Arbeit, die sich an der Berührungsfläche zweier Substanzen vollzieht, mag diese Arbeit eine rein chemische, oder mag diese Arbeit eine physikalische sein, mag sie z. B. eine Gasverdichtung oder Occlusion, eine Dichtenänderung, eine Arbeit von Capillarkräften oder die Losreissungsarbeit electrischer Schichten durch Flüssigkeitsströme sein, wird Ursache einer electromotorischen Kraft sein können. Jedesmal wenn bewegliche Theile eines dielectrischen Mittels, gleichviel ob dies eine Electrolyt ist oder ein Element, als Träger getrennter Electricitäten auftreten und diese fortführen, kann ein dauernder Strom entstehen. Jede Ursache, welche den Körperatomen eine gewisse, mit einer bestimmten bevorzugten Richtung zusammenhängende Bewegung ertheilt, gleichviel welcher Natur die Bewegungsursache ist, bringt eine der consumirten Arbeit äquivalente electromotorische Kraft hervor [1]).

Wir sehen aber auch andererseits aus obiger Gleichung, dass keine electromotorische Kraft bestehen kann, die nicht einer stetigen Arbeit irgend welcher Kräfte entspricht.

Ist der Leiterkreis, auf den sich unsere Betrachtungen beziehen, geschlossen, so tritt in dem offenen Leiterkreise an Stelle des Stromes eine Potentialdifferenz auf.

Als Schluss der gesammten vorstehenden Betrachtungen können wir einen Satz aufstellen, welcher nur ein specieller Fall des allgemeinen mechanischen Principes ist, dass jedes materielle System, in welchem Kräfte thätig sind, stets strebt, unter gleichzeitiger Verrichtung positiver Arbeit in eine stabile Gleichgewichtslage überzugehen. Dieser Satz lautet: Wenn in einem geschlossenen Leiterkreise chemische oder andere Kräfte eine Arbeit leisten können, so ist das Vorzeichen der entstehenden electromotorischen Kraft so beschaffen, dass die Gesammtarbeit positiv ausfällt. Die Grösse der electromotorischen Kraft ist dieser Arbeit proportional [2]).

F. Thermoelectricität.

1. Allgemeines und Historisches.

Bisher ist von uns angenommen worden, dass der vom Strome durchflossene Leiter homogen sei, und es fragt sich, was geschieht, wenn diese Homogeneität nicht mehr stattfindet? Die Antwort hierauf ist durch den

---

[1]) Hierher gehören auch die Versuche von Colley über electrische Ströme, hervorgebracht durch beschleunigte Bewegung der Elektrolyten. Wiedem. Ann. Bd. 17, S. 53.

[2]) Colley, Wiedem. Ann. Bd. 16, S. 53.

Versuch zuerst von Peltier [1]) gegeben worden. Peltier liess einen aus zwei verschiedenen Metallen zusammengelötheten Leiter von einem Strome durchfliessen und beobachtete, dass die Temperatur der Löthstelle minder hoch sei, als die der benachbarten Stellen, wenn man den Strom in einer bestimmten Richtung hatte hindurchgehen lassen. Die Löthstelle erwärmt sich hingegen mehr als die Umgebung, wenn der Strom in entgegengesetztem Sinne durch den Leiter strömt. Diese Thatsache steht nun in ursächlichem Zusammenhang mit der schon früher (1823) von Seebeck [2]) entdeckten Thatsache, dass wenn die beiden Löthstellen eines aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzten geschlossenen Leiterkreises verschiedene Temperatur haben, in diesem Leiterkreise ein electrischer Strom circulirt, dessen Richtung und Intensität von der Qualität der beiden Metalle und von der Temperaturdifferenz der Löthstellen abhängt. Für geringe Temperaturdifferenzen sind die Grössen dieser thermoelectromotorischen Kräfte der Temperaturdifferenzen der Löthstellen nahezu proportional. Für grössere Temperaturdifferenzen hört diese Proportionalität jedoch bei allen Metallcombinationen vollständig auf.

Man bezeichnet als thermoelectrisch positiv bekanntlich dasjenige Metall, zu welchem durch die auf der höheren Temperatur befindlichen Löthstellen der positivelectrische Strom hinströmt. Als positivstes Metall in diesem Sinne ist nahezu übereinstimmend Wismuth gefunden worden. In ihm fliesst der positive thermoelectrische Strom somit von der wärmeren zur kälteren Löthstelle. Am entgegengesetzten Ende der thermoelectrischen Reihe steht Antimon. Die relative Stellung der Metalle und Legirungen für sehr kleine Temperaturdifferenzen ist jedoch je nach der Höhe der Temperatur sehr verschieden [3]).

Ganz analog den bei der electrischen Spannungsreihe beobachteten Erscheinungen hat man auch bezüglich der thermoelectrischen Reihe gefunden, dass die electromotorische Kraft irgend zweier Metalle der Reihe gleich der Summe der electromotorischen Kräfte aller Zwischenglieder ist, vorausgesetzt, dass die Temperaturen der Löthstellen dieselben sind.

Durch das Peltier'sche Phänomen wird an der wärmeren Löthstelle Wärme absorbirt und an der kälteren Löthstelle Wärme entwickelt.

Man kann beide Erscheinungen in einen Satz zusammenfassen, wenn man sagt: Die Wärmeentwickelungs- und Absorptionsprocesse, welche an den Löthstellen zweier zu einem Leiterkreise verbundenen und von einem Strome durchflossenen Metalle stattfinden, sind stets derart, dass sie einen Thermostrom hervorzurufen streben, welcher dem Hauptstrome entgegen-

---

[1]) Peltier (1834), Ann. de chim. et de phys. Bd. 56, S. 371 und Pogg. Ann. Bd. 43, S. 324. Bei Peltier ist jedoch die Stromrichtung verkehrt angegeben.

[2]) Seebeck, Denkschriften der Berliner Academie, 1822 u. 1823; auch Gilbert's Ann. Bd. 73, S. 115 u. 430; Pogg. Ann. Bd. 6, S. 1, 133 u. 253.

[3]) Eine sehr vollständige Zusammenstellung aller auf die thermoelectrische Reihe bezüglichen Versuche findet man in: G. Wiedemann, Electricität Bd. 2, S. 247 u. 415 (Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 3. Aufl., 1883).

wirkt und diesen schwächt. Nicht unzweckmässiger Weise hat daher Budde[1]) für diese Vorgänge den Ausdruck thermoelectrische Polarisation in Vorschlag gebracht.

Die thermoelectrischen Erscheinungen und ihr Zusammenhang mit den Grundanschauungen der mechanischen Wärmetheorie liegt auf der Hand. Wenn die Löthstellen zweier verschiedenen Electricitätsleiter auf ungleiche Temperatur gebracht werden, circulirt durch den gesammten Leiter ein Strom, dieser aber ist an der höher erwärmten Löthstelle fortdauernd mit einem Verbrauch von Wärme verbunden. Gleichzeitig strebt der erzeugte thermoelectrische Strom die kältere Löthstelle zu erwärmen. Es findet also ein Verbrauch von Wärme statt, und für dieselbe tritt als Aequivalent ein electrischer Strom auf. Man kann hiernach auf die thermoelectrischen Vorgänge den ersten Hauptsatz anwenden. Ausserdem aber findet ein Uebergang von Wärme von höherer Temperatur in Wärme von niederer Temperatur statt, da an der kälteren Löthstelle fortwährend Wärme absorbirt wird. Da mit Rücksicht auf das Peltier'sche Phänomen der Vorgang ausserdem als ein umkehrbarer angesehen werden kann, so darf auch der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, der Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen, auf die thermoelectrischen Vorgänge angewendet werden.

Die erste Behandlung der Angelegenheit rührt von Thomson[2]) (1851) her; unabhängig von ihm und selbstständig hat wenig später (1854) Clausius[3]) die Aufgabe in Angriff genommen. Wir werden zuerst die ältere Theorie von Thomson folgen lassen und hierauf die abweichende Methode darlegen, durch welche es Clausius gelungen ist, eine befriedigende Darstellung der durch die Erfahrung gegebenen Thatsache zu gewinnen.

2. Der experimentelle Nachweis des Peltier'schen Phänomens.

Bekanntlich gelingt es leicht, die thermoelectrischen Vorgänge zu zeigen und deren Gesetze zu beweisen. Schwieriger ist es hingegen, die Umkehrung derselben, die thermoelectrische Polarisation und deren Abhängigkeit von Stromstärke und Qualität der sich berührenden Metalle zu ermitteln, da infolge der beträchtlichen Erwärmung des gesammten Leiters nach dem Joule'schen Gesetze die geringen Temperaturdifferenzen der beiden Löthstellen schwer nachzuweisen sind.

---

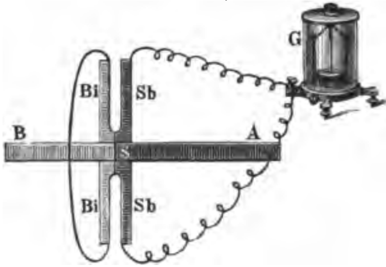
[1]) Pogg. Ann., Bd. 153, S. 343.

[2]) Thomson, Proceedings of the Roy. Soc. of Edinburg, Decemberheft 1851, und Philos. Mag. (1852); ferner Philos. Transact. 1856, Bd. 146, S. 649, 4. Ser., Bd. III, S. 529 bis 535. Auch On a mechanical theory of thermoelectric currents. Phil. Mag. 4. Ser., Bd. 3, S. 529.

[3]) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 90, S. 513.

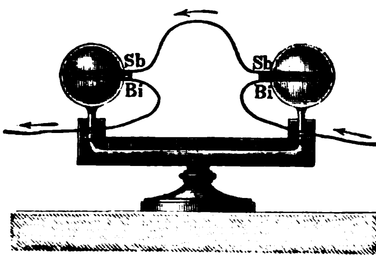
Peltier bediente sich, um zunächst wenigstens qualitativ das von ihm entdeckte Phänomen nachzuweisen, mit Vortheil seiner thermoelectrischen Zange (siehe Fig. 55) und wendete dieselbe bei den zu untersuchenden Leitern an. Diese Zange besteht aus zwei Wismuthantimon-Paaren, von denen die beiden Wismuthelemente *Bi*, *Bi* durch einen Draht verbunden sind und die beiden Antimonelemente *Sb*, *Sb* mit einem Galvanometer *G* in leitender Verbindung stehen. Wenn der zwischen beiden Paaren befindliche Leiter *AB* sich zu erwärmen beginnt, so üben die beiden thermoelectrischen Paare eine gleichsinnige Wirkung aus, und die Ablenkung der Galvanometernadel misst die Intensität der Erwärmung an der Stelle, an welcher sich die thermoelectrische Zange gerade befindet.

Fig. 55.



Auch hat sich **Peltier** bei seinen Untersuchungen eines Apparates bedient, der dem **Rumford**'schen Differentialthermometer sehr ähnlich ist. In jede der beiden Kugeln hinein ragte eine Löthstelle eines Wismuthantimonpaares. Der Strom trat ein in eine Wismuth-Antimon-Löthstelle (siehe Fig. 56) und ging dann zu einer Antimon-Wismuth-Löthstelle des anderen Elementes. An der einen Stelle fand daher Abkühlung und am anderen Elemente Erwärmung statt, und beide Wirkungen veranlassten eine Verschiebung des Index *a* des Differentialthermometers in dem gleichen Sinne.

Fig. 56.



Man kann ohne Beschränkung annehmen, dass der einen heterogenen Leiter durchfliessende Strom durch Inductionswirkungen erzeugt sei. Die während eines unendlich kleinen Zeitabschnittes dt aufgewendete mechanische Energie ist alsdann (man sehe Bd. 2, D., S. 623, Gl. 4):

$$m . F . i . dt.$$

Hierin ist F die electromotorische Kraft der Inductionswirkung, i die erzeugte Stromstärke, m eine von den gewählten Einheiten abhängige Constante.

Dies ist auch das mechanische Aequivalent der entwickelten Wärmemenge. In dieser Wärmemenge aber hat man zwei Theile zu unter-

scheiden, einen Theil $Q.dt$, welcher nach dem Joule'schen Gesetze entwickelt worden ist, und einen anderen Theil $\Sigma q.dt$, das sind die positiven und negativen Wärmemengen, welche an den Berührungsstellen der verschiedenen Metalle frei werden.

Lässt man beiderseitig dt weg, so gelangt man zu der Gleichung:

$$J.(Q + \Sigma q) = m.F.i \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Andererseits entsteht an jeder Berührungsstelle verschiedenartiger Metalle infolge der Temperaturänderungen eine thermoelectromotorische Kraft, welche entweder positiv oder negativ gerechnet werden muss, je nachdem sie mit F gleichsinnig oder dieser entgegengesetzt ist. Wir wollen diese thermoelectrischen Kräfte unter der symbolischen Bezeichnung Σh zusammenfassen. Bezeichnet ausserdem $\Sigma\lambda$ den gesammten Widerstand des vom Strome durchflossenen Leiterkreises, so hat man nach dem Ohm'schen Gesetze:

$$i = \frac{F + \Sigma h}{\Sigma\lambda} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Da Q die nach dem Joule'schen Gesetze entwickelte Wärmemenge ist, so gilt für diese Grösse die Gleichung:

$$J.Q = m.i^2.\Sigma\lambda \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

oder wenn man für einen der Factoren i in i^2 seinen Werth aus der vorhergehenden Gleichung einsetzt:

$$J.Q = m.i.(F + \Sigma h). \quad \ldots\ldots \quad 4)$$

Setzt man dies in die Gleichung 1) ein, so findet man:

$$J.\Sigma q + m.i.\Sigma h = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

Diese Gleichung gestattet zwei wichtige Schlussfolgerungen:

1) Nimmt man an, der gesammte Leiterkreis sei in ein Calorimeter eingetaucht, dessen Wassermasse genügend gross ist, so dass keine erheblichen Temperaturveränderungen eintreten und kein Theil des Leiters eine merklich höhere Temperatur besitzen kann, als der andere, so muss

$$\Sigma h = 0$$

sein. Daraus aber folgt alsdann sofort:

$$\Sigma q = 0.$$

So lange also die Temperatur der verschiedenen Theile des Leiters sehr nahe constant ist, findet zwischen der von den Löthstellen entwickelten und absorbirten Wärmemenge eine vollständige Compensation statt. Daraus kann man den für die experimentelle Praxis wichtigen Schluss ziehen, dass bei jedem richtig angestellten calorimetrischen Versuche zur Demonstration des Joule'schen Gesetzes von den thermoelectrischen Wirkungen an den Berührungsstellen verschiedener Metalle abgesehen werden kann.

2) In der Gleichung:

$$m.F.i = m_{,}i.(F + \Sigma h) + J.\Sigma q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

kann die Grösse Σh gegen F auf der rechten Seite vernachlässigt werden, da die thermoelectrischen Ströme jederzeit nur schwach sind. Daraus würde dann näherungsweise:

$$\Sigma q = 0$$

folgen. Also auch in diesem Falle würde man ohne wesentlichen Fehler von den Thermoströmen absehen können. Nehmen wir im Besonderen an, dass der Leiter nur aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzt sei und dass die Bedingungen der einen oder der anderen Voraussetzung genügen, nach welcher $\Sigma q = 0$ sein muss, so findet man:

$$q + q' = 0,$$

wobei q die Erwärmung der einen und q' die Abkühlung der anderen Löthstelle bedeuten würde. Man erkennt, dass dann die an den beiden Löthstellen beobachteten Erscheinungen einander gerade entgegengesetzt sein würden.

Berücksichtigt man, dass die beiden Löthstellen vom Strome bezüglich der Aufeinanderfolge der an der Löthstelle zusammenstossenden Metalle gerade in entgegengesetzter Richtung durchflossen werden, so wird diese theoretische Folgerung durch den Versuch vollkommen bestätigt. Schon Peltier beobachtete nämlich, dass wenn ein Strom von constanter Intensität die Löthstelle eines Thermoelementes das eine Mal in dem einen, das andere Mal in entgegengesetztem Sinne durchfliesse, Temperaturänderungen von gleicher Grösse, aber entgegengesetztem Vorzeichen an dieser Löthstelle hervorgebracht werden.

3. Die Versuche von Quintus Icilius.

Auf experimentellem Wege ist von v. Quintus Icilius [1]) der zweite für die Theorie der thermoelectrischen Erscheinungen wichtige Satz bewiesen worden, welcher sich aus Gleichung 5) ergiebt, derselbe lautet: „ein electrischer Strom, der einen aus zwei verschiedenen Metallen gebildeten Leiterkreis durchströmt, bringt zwischen den beiden Löthstellen Temperaturdifferenzen hervor, welche der Intensität dieses Stromes proportional sind".

Die eingeschlagene Beobachtungsmethode beruht auf der Ausführung folgenden Gedankens. Zwei Stücke ein und desselben Metalles werden mit je einem Ende mit einer Stange eines anderen Metalles verlöthet. Lässt man zunächst einen galvanischen Strom durch dieses Leitersystem

---

[1]) v. Quintus Icilius, Pogg. Ann. Bd. 89, S. 377 (1853).

hindurchgehen, so nehmen die beiden Löthstellen verschiedene Temperaturen an. Unterbricht man nun plötzlich den Strom und verbindet unmittelbar darauf das aus den verschiedenen Metallen bestehende System mit einem Galvanometer, so entsteht infolge der ungleichen Temperatur, welche die Löthstellen angenommen haben, ein Thermostrom, dessen Richtung und Intensität die Art und Grösse der Temperaturdifferenz beider Löthstellen zu erkennen gestattet.

Um Erscheinungen von grösserer Intensität zu erzielen, wählte v. Quintus Icilius bei seinen Versuchen nicht ein so einfaches, aus drei Metallstücken bestehendes Leitersystem, sondern er verwendete eine Thermosäule von 32 Wismuthantimonpaaren. Ein Commutator gestattete die Thermosäule bald mit einem Bunsen'schen Elemente, bald mit einem Galvanometer in Verbindung zu setzen.

Der grosse Vorzug der eingeschlagenen Methode lag darin, dass die Beobachtung der Temperaturdifferenzen der Löthstellen ganz unabhängig von der Erwärmung war, welche der Leiter als Ganzes nach dem Joule'schen Gesetze erfahren musste. Immerhin zeigte sich jedoch bei den Versuchen eine eigenartige Schwierigkeit. Obgleich man nämlich die Thermosäule, unmittelbar nachdem sie vom Strome durchflossen worden war, mit dem Galvanometer verband, so musste doch der Strom, welchen nunmehr die Thermosäule hervorbrachte, sehr rasch an Intensität abnehmen, da sich die durch den galvanischen Strom erzeugte Temperaturdifferenz alsbald auszugleichen begann. Es handelte sich im vorliegenden Falle demnach darum, die anfängliche Intensität eines unausgesetzt abnehmenden Stromes zu messen. Die üblichen Methoden gestatten jedoch nur entweder Ströme von constanter Intensität oder die Electricitätsmengen zu bestimmen, welche sich bei Strömen von ausserordentlich geringer Dauer ausgleichen. v. Quintus Icilius hat diese Schwierigkeit auf folgendem Wege geschickt umgangen. Er bestimmte zunächst die Gleichgewichtslage der Nadel eines Galvanometers mit Hilfe von vier Beobachtungen, die durch den Zeitraum von 9 Secunden, der zu einer vollständigen Schwingung erforderlich war, von einander abstanden. Hierauf wurde zu einem durch das Pendel einer astronomischen Uhr markirten Zeitpunkte die galvanische Kette mit dem Thermoelemente und einer Tangentenboussole in Verbindung gesetzt. Der Ausschlag der Tangentenboussole wurde beobachtet und diente zur Beurtheilung der Stromstärke der Batterie. 30 Secunden später wurde durch eine plötzliche Bewegung des Commutators die Thermosäule mit dem Galvanometer verbunden, dann wurden sechs Ausschläge der Nadel beobachtet. Hierauf führte man die Nadel durch die Wirkung eines Magneten in die Ruhelage zurück und stellte eine zweite Beobachtungsreihe an, bei welcher man den galvanischen Strom in einer der vorigen entgegengesetzten Richtung durch das Thermoelement hindurch gehen liess. Dieser liess man eine dritte Beobachtungsreihe folgen, bei welcher der Strom abermals diese letzte Richtung hatte. Bei einer vierten und fünften Beobachtungsreihe

gab man dem Strome wieder die ursprüngliche Richtung u. s. f. Nahm man nun das Mittel aus einer sehr grossen Anzahl solcher Beobachtungsreihen, so eliminirte man den Einfluss, den ein kleiner Rest der vorhergehenden Erwärmung ausüben konnte. Es ist leicht einzusehen, dass wenn die Beobachtungen der zweiten Reihe durch Nachwirkungen des ersten galvanischen Stromes zu klein ausgefallen waren, die Beobachtungen der dritten Reihe aus den nämlichen Gründen um beinahe ebensoviel zu gross ausfallen mussten.

Aus den auf diese Weise erhaltenen Zahlen konnte man nach Methoden, welche von W. Weber herrühren, die mittlere Intensität des Stromes berechnen, welche zwischen zwei aufeinander folgenden Maximalausschlägen der Nadel stattgefunden hatte. Man erhielt auf diese Weise sechs Werthe für die mittlere Intensität von abnehmender Grösse und konnte daraus die Stromintensität unmittelbar nach Ausschaltung der Kette und Einschaltung des Galvanometers berechnen. Es wurde dadurch auf das Deutlichste gezeigt, dass wenn ein galvanischer Strom durch eine Thermosäule hindurchgeht, derselbe zwischen den abwechselnden Löthstellen Temperaturdifferenzen hervorbringt, die seiner eigenen Stromintensität proportional sind.

Die Ungleichheit der Erwärmung der abwechselnden Löthstellen, welche ein galvanischer Strom hervorbringt, ändert sich also proportional der Stromintensität, die Erwärmung der von den Löthstellen entfernteren Querschnitte nimmt dagegen proportional dem Quadrate der Stromintensität zu. Beide Erscheinungen zeigen somit einen vollständig getrennten Verlauf, und es ist leicht ersichtlich, dass in dem Maasse, in welchem die Stromintensität zunimmt, die Ungleichheit in der Temperatur der Löthstellen mehr und mehr unmerklich werden muss. Auf diese Weise ist leicht einzusehen, warum man die Abkühlung der Löthstellen eines Thermoelementes nur mit sehr schwachen Strömen sicher nachzuweisen im Stande ist.

Es ist inzwischen nachgewiesen worden, dass die Proportionalität, welche v. Quintus Icilius experimentell bestätigt hat, nur für Ströme von geringer Intensität streng besteht [1].

4. Die ältere Thomson'sche Theorie.

Mit Rücksicht auf die Versuche von v. Quintus Icilius, welche für schwache Ströme den Satz ergeben haben, dass die bei dem Peltier'schen Phänomen entwickelten und absorbirten Wärmemengen der Stromintensität proportional sind, kann man nunmehr für die Grösse Σq schreiben:

$$\Sigma q = \mathfrak{A} . i \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 7)$$

Hierin ist $\mathfrak{A}$ die electromotorische Kraft des Thermoelementes.

---

[1] Man vergleiche: Le Roux, Ann. de chim. et de phys., Serie 3, Bd. 10, S. 243 u. ff. Edlund, Pogg. Ann. Bd. 141, S. 404 u. 534. Sundell, Pogg. Ann. Bd. 149, S. 144.

Bekanntlich bezog sich dies auf die Annahme, dass der schwache Strom einer magnetelectrischen Maschine durch einen aus verschiedenartigen Metallen zusammengesetzten Leiterkreis fliesse.

Ist F die electromotorische Kraft der Induction und i wie gewöhnlich die Stromintensität, so ist, wenn die Maschine in Thätigkeit ist und das ganze System einen stationären Zustand erreicht hat (man sehe Gleichung 1, S. 728):

$$m.F.i = J.(Q - \Sigma q) \quad \ldots \ldots \quad 8)$$

Diesmal ist Σq mit negativem Vorzeichen gebraucht, da wir in dieser Summe mit positivem Vorzeichen Wärmemengen einführen, welche absorbirt werden.

Ausserdem gilt nach dem Joule'schen Gesetze:

$$J.Q = m.i^2.\Sigma\lambda \quad \ldots \ldots \quad 9)$$

wenn $\Sigma\lambda$ den gesammten Leitungswiderstand des ganzen Systemes bezeichnet.

Wenn man nunmehr diese Werthe aus Gl. 7) und 9) in 8) einsetzt, findet man:

$$m.F = m.\Sigma\lambda.i - J.\mathfrak{A} \quad \ldots \ldots \quad 10)$$

und hieraus ergiebt sich:

$$i = \frac{F + \frac{\mathfrak{A}.J}{m}}{\Sigma\lambda} \quad \ldots \ldots \quad 11)$$

Die thermoelectromotorische Kraft für die man früher (Gleichung 2, S. 728) das Zeichen Σh benutzte, ist somit:

$$\Sigma h = \frac{J.\mathfrak{A}}{m} \quad \ldots \ldots \quad 12)$$

Nimmt man Rücksicht darauf, dass an jeder Löthstelle eine der electromotorischen Kraft der magnetelectrischen Maschine entgegenwirkende electromotorische Kraft auftritt, so kann man für die beiden Seiten der vorstehenden Gleichung schreiben:

$$\frac{J}{m}.\mathfrak{A} = \frac{J}{m}.(\pi_1 + \pi_2 + \pi_3 + \cdots) \quad \ldots \quad 13)$$

wenn man mit π_1, π_2, π_3 die Wärmemengen bezeichnet, welche an den verschiedenen Löthstellen bei den absoluten Temperaturen T_1, T_2, T_3 ... absorbirt werden, wenn die Intensität des Stromes, welcher das Leitersystem durchfliesst, gleich der Einheit ist. Somit ist:

$$\mathfrak{A} = \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 + \ldots \ldots \quad 14)$$

und zwar werden hierin die absorbirten Wärmemengen positiv gerechnet und die abgegebenen Wärmemengen mit negativen Vorzeichen eingeführt.

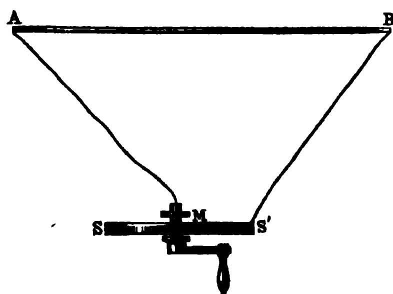
Die Betrachtung der thermoelectrischen Vorgänge vom Standpunkte des ersten Hauptsatzes aus führt somit auf den ursächlichen Zusammenhang zwischen den Gesetzen der eigentlich thermoelectrischen Erscheinungen und den Gesetzen der von Peltier entdeckten thermoelectrischen Polarisation.

Die Anwendbarkeit des zweiten Hauptsatzes auf diese Erscheinungen fordert vor allen Dingen den strengen Nachweis der Umkehrbarkeit sämmtlicher in Betracht zu ziehenden Processe.

Ehe wir den Versuch machen zu untersuchen, auf welche neue Eigenthümlichkeit auf thermoelectrischem Gebiete uns der zweite Hauptsatz führt, vergegenwärtigen wir uns zunächst den Vorgang, durch den wir an der Hand der Thomson'schen Entwickelung [1]) die thermoelectrischen Erscheinungen theoretisch zu betrachten begonnen haben.

Wir dachten uns als Electricitätsquelle eine um eine verticale Axe drehbare Kupferscheibe SS, auf welcher die verticale Componente der erdmagnetischen Kraft Inductionswirkungen hervorbringt (man sehe Fig. 57). Diese Scheibe wird durch eine äussere Kraft in Bewegung gesetzt. 1. Ein Leiterkreis berührt dieselbe mit seinen beiden Enden derart, dass ein Ende mit dem Mittelpunkte des anderen mit der Peripherie in leitender Verbindung ist. 2. Ausserdem möge der Leiterkreis ein oder mehrere Thermoelemente enthalten. Es sollen 3. leitende Verbindungsstücke vorhanden sein, welche weder ein inneres noch äusseres Wärmeleitungsvermögen besitzen, was übrigens bekanntlich in Wirklichkeit nicht hergestellt werden kann. Alsdann haben wir eine vollständig umkehrbare Vorrichtung vor uns. Entweder man setzt durch die Wirkung einer äusseren Kraft die Maschine, welche den Inductionsstrom liefert, in Thätigkeit, oder man erzeugt unmittelbar einen Thermostrom dadurch, dass man die Löthstellen erwärmt, so ist der Strom, welcher den Leiterkreis durchströmt und der herrührt von den einander entgegengesetzten Wirkungen der electromotorischen Kraft der Induction und der electromotorischen Kraft der Thermoelemente, jederzeit von selbst nur wenig intensiv. Unter diesen Umständen ist der Vorgang vollkommen umkehrbar, und man kann auf denselben wirklich den zweiten Hauptsatz anwenden. Man kann alsdann die gewonnenen Sätze, wenn auch nur hypothetisch, auf den Fall anwenden, der in der Wirklichkeit allein vorkommt, dass die Leiter Wärmeleitungsfähigkeit besitzen, wenn man sich auf den Theil des Vorganges beschränkt, welcher unabhängig ist von der Zerstreuung der Wärme durch Leitung.

Fig. 57.



Ueber die Zulässigkeit der Annahme, dass man bei Behandlung der thermoelectrischen Vorgänge die Wärmebewegung durch Leitung vernachlässigen dürfe, kann nur das Experiment entscheiden. Insbesondere

[1]) Es ist hierbei vorzugsweise die Abhandlung: On a mechanical theory of thermoelectric currents. Phil. Mag. 4. Serie, Bd. 3, S. 529 zu Grunde gelegt.

hat in neuerer Zeit F. Kohlrausch[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass man durch die Annahme: jede Vermittelung von Wärme durch Leitung ist mit einem electrischen Strome nothwendig verknüpft und jeder electrische Strom bewegt Wärme, die sämmtlichen Erfahrungsthatsachen über thermoelectrische Vorgänge erklären könne. Freilich hat Clausius[2]) mit Recht gegen diese Hypothese eingewendet, dass Kohlrausch für jede einzelne der zu erklärenden Erscheinungen eigentlich eine bisher noch unbekannte Eigenschaft der Wärme und Electricität anzunehmen genöthigt sei, dass aber eine derselben, nämlich die Voraussetzung, dass Wärme durch ihren Uebergang von höherer zu niederer Temperatur auch im Falle der Wärmeleitung Arbeit zu leisten im Stande sei, den bewährten Grundsätzen und Erfahrungen der mechanischen Wärmetheorie widerspricht.

Nach dem zweiten Hauptsatze muss nun:

$$\Sigma \frac{\pi}{T} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 15)$$

sein.

Betrachtet man nun zunächst den einfachen Fall, dass der Leiterkreis nur aus zwei Metallen bestehe. Die rotirende Scheibe SS' (siehe Fig. 57), welche infolge der Inductionswirkungen der verticalen Componente des Erdmagnetismus eine electromotorische Kraft hervorbringt, werde in ihrem Centrum C und am Rande D von Leitungsdrähten aus demselben Metalle berührt, aus dem auch die Scheibe hergestellt ist. Diese Leitungsdrähte seien bei A und bei B mit den Enden einer Stange aus einem anderen Metalle verlöthet. Die absolute Temperatur sei in A gleich T' und in B gleich T''.

Nimmt man zunächst an, die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe sei so gewählt, dass die Stromstärke im ganzen Systeme gleich 1 ist. Alsdann findet an der ersten Löthstelle eine Wärmeabsorption statt, und diese kann in der Form:

$$\pi' = \pi(T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 16)$$

dargestellt werden, wobei $\pi(T)$ eine unbekannte Function der absoluten Temperatur vorstellt.

An der zweiten Löthstelle findet dann eine Wärmeentwickelung π'' statt, und diese muss nunmehr gleich:

$$\pi'' = \pi(T'') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 17)$$

sein.

Der Ausdruck für die electromotorische Kraft des entstehenden thermoelectrischen Gegenstromes besitzt alsdann die Form:

$$\frac{J}{m} . \mathfrak{A} = \frac{J}{m} . \left\{ \pi(T') - \pi(T'') \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 18)$$

[1]) F. Kohlrausch, Ueber Thermoelectricität, Wärme- und Electricitätsleitung. Pogg. Ann. Bd. 156, S. 601 bis 618.

[2]) Clausius, Die mechanische Behandlung der Electricität (Friedrich Vieweg u. Sohn. Braunschweig, 1879), S. 337.

Nach dem zweiten Hauptsatze muss die Gleichung gelten:

$$\frac{\pi(T')}{T'} - \frac{\pi(T'')}{T''} = 0 \quad \ldots \ldots \quad 19)$$

Für jeden beliebigen Werth von T wird diese Gleichung befriedigt, wenn die unbekannte Function $\pi(T)$ die Form hat:

$$\pi(T) = C.T \quad \ldots \ldots \quad 20)$$

worin C eine Constante ist. Damit erhielte man für die electromotorische Kraft der thermoelectrischen Wirkungen den Ausdruck:

$$\frac{J}{m}.\mathfrak{A} = \frac{J}{m}.C.(T' - T'') \quad \ldots \ldots \quad 21)$$

Hiernach müsste die electromotorische Kraft der Thermoströme proportional der Differenz der absoluten Temperatur der Löthstellen für alle Temperaturdifferenzen und bei jeder beliebigen Metallcombination sein.

5. Widerspruch mit der Erfahrung, Cumming'scher Versuch.

Diese letzte Consequenz wird jedoch durch das Experiment nur für sehr kleine Temperaturdifferenzen bestätigt; hingegen findet man schon für mässige Temperaturunterschiede bei den meisten Metallcombinationen erhebliche Abweichungen. Man kann nun annehmen, dass die einfache Annahme (Gleichung 20):

$$\pi(T) = C.T$$

falsch oder nur sehr angenähert richtig sei [1]).

W. Thomson [2]) jedoch schloss aus diesem Widerspruche zwischen Theorie und Erfahrung, dass bei der formell richtigen Anwendung des zweiten Hauptsatzes ein anderweiter umkehrbarer Vorgang übersehen sein müsse. Er wurde also dazu geführt anzunehmen, dass in dem Systeme noch ein anderer umkehrbarer Vorgang vorhanden sein müsse, welcher ebenfalls den Sinn seiner Wirkung mit der Richtung des Stromes wechsele. Aus diesem Schlusse folgt schon an sich, dass dies nicht die thermischen Wirkungen sein konnten, welche dem Joule'schen Gesetze folgen, da diese Wirkungen dem Quadrate der Stromintensität folgen und somit vom Vorzeichen der Stromintensität unabhängig sind. Thomson schloss, es müsse somit noch ein bis dahin noch unbeachteter Vorgang bestehen, der sich vollzieht, wenn ein Strom durch einen Leiter hindurchgeht, dessen aufeinander folgende Querschnitte verschiedene Temperatur besitzen. Dadurch wurde Thomson veranlasst, die Existenz eines Vorganges zu bestätigen, den man, wie er selbst schon anderweit gezeigt hat, auch durch einfache Betrachtungen ganz anderer Art hätte voraus-

[1]) Vergl. Capitel 13 dieses Abschnittes.

[2]) Man sehe: W. Thomson, On a mechanical theory of thermoelectric currents. Phil. Mag. 4. Ser., Bd. 3, S. 529 bis 535.

sehen können. Diese letzterwähnten Erwägungen beruhen auf folgenden experimentellen Thatsachen.

Cumming[1]) beobachtete, dass bei manchen Metallcombinationen die Erhöhung der Temperatur der heissen Löthstelle genüge, um eine Umkehrung der Richtung des thermoelectrischen Stromes hervorzubringen. Hat man z. B. einen aus Eisen und Kupfer bestehenden Leiterkreis und erhält eine der Löthstellen auf constanter Temperatur, während man die andere mehr und mehr erwärmt, so nimmt anfänglich der thermoelectrische Strom an Intensität zu, erreicht alsdann ein Maximum, nimmt hierauf wieder ab, wird Null und geht schliesslich in einen entgegengesetzt verlaufenden Strom über. Es folgt hieraus, dass die electromotorische Kraft, deren Sitz die heisse Löthstelle ist, das Vorzeichen wechselt und bei einer gewissen Temperatur Null ist. Bei dieser Temperatur sind beide Metalle thermoelectrisch neutral, und ein Strom, welcher durch die heisse Löthstelle hindurchgeht, bewirkt daselbst weder eine Absorption noch eine Entbindung von Wärme. An allen übrigen Stellen des Leiterkreises und besonders an der kühleren Löthstelle bewirkt der Strom eine Wärmeentwickelung. Es scheint somit, als ob unter diesen Umständen an der kalten Löthstelle eine Wärmeentwickelung ohne eine äquivalente Verwandlung stattfände, und dies würde dem zweiten Hauptsatze widersprechen. Um diesem Widerspruche zu entgehen, hat Thomson angenommen, es bestehe eine Wärmeabsorption, welche davon herrühre, dass der Strom durch einen Draht hindurchgehe, dessen Temperatur ungleich ist[2]). Er nimmt also an, dass in einem Leiter, welcher an verschiedenen Stellen verschiedene Temperatur besitzt, ein thermoelectrischer Strom bestehe, welcher ausser der allgemeinen Wärmeentwickelung, die allerorts Wärmemengen proportional dem Quadrate der Stromintensität entbindet, ausserdem eine Wärmeabsorption bewirkt, die der Stromintensität einfach proportional ist, ähnlich wie solche an erwärmten Berührungsstellen verschiedener Metalle auftreten. Diese letzte Wirkung, welche der ersten Potenz der Stromintensität proportional ist, muss mit der Stromrichtung auch ihr Vorzeichen wechseln, wie alle Vorgänge, welche diesem Gesetze unterworfen sind.

Die Wärmemenge, welche in einem Stücke eines an verschiedenen Stellen ungleich hoch erwärmten Drahtes entwickelt wird, ist somit[3]):

$$W = \alpha \,.\, i^2 + \beta \,.\, i.$$

Das zweite Glied ändert sichtlich mit der Stromrichtung sein Vorzeichen.

Nur der Versuch kann entscheiden, ob die Wärmeabsorption stattfindet, wenn der Strom von den wärmeren Stellen des Leiters nach den kälteren hinfliesst, oder ob das Entgegengesetzte stattfindet.

---

[1]) Annals of Philosophy 1823. Juniheft, S. 427.

[2]) Man sehe Phil. Mag. (1852), 4. Serie, Bd. 3, S. 532.

[3]) Man vergl. W. Thomson, On a mechanical theory of thermo-electric currents. Phil. Mag. 4. Serie, Bd. 3, S. 529. Hierher gehören auch v. Waltenhofen's Versuche. Ber. d. Wiener Akademie Bd. 75, S. 245.

6. Die zweite Thomson'sche Theorie der thermoelectrischen Vorgänge.

Wir wollen nunmehr in die Rechnung einen Ausdruck einführen, welcher dieser neuen Eigenschaft der thermoelectrischen Processe entspricht. Wir bezeichnen mit $i.\sigma.dt$ die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit in einem Theile des Leiters absorbirt wird, in welchem die Temperatur von t bis $t + dt$ sich ändert, wenn der Leiter von einem Strome von der Intensität 1 durchflossen wird. Es bezeichnen T_0 die absolute Temperatur der rotirenden Scheibe, von welcher der Inductionsstrom ausgeht, und T_1, T_2, ... die Temperaturen der Löthstellen der verschiedenen Metalle, aus welchen sich das vom Strome durchflossene Leitersystem zusammensetzt. Alsdann erhält man:

$$\mathfrak{A} = \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 + \cdots + \int_{T_0}^{T_1} \sigma_1 . dT + \int_{T_1}^{T_2} \sigma_2 . dT + \cdots + \int_{T_n}^{T_0} \sigma_1 . dT \;. \quad 22)$$

Wir haben hierbei angenommen, dass das letzte Metallstück des Systemes, welches wiederum an der rotirenden Scheibe des magnetelectrischen Apparates anliegt, aus derselben Substanz bestehe, wie die Scheibe selbst und wie das andere Stück, welches die Scheibe berührt.

Der zweite Hauptsatz führt alsdann auf die Gleichung:

$$\frac{\pi_1}{T_1} + \frac{\pi_2}{T_2} + \frac{\pi_3}{T_3} + \cdots + \int_{T_0}^{T_1} \frac{\sigma_1 . dT}{T} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sigma_2 . dT}{F} + \cdots + \int_{T_n}^{T_0} \frac{\sigma_1 . dT}{dT} = 0 \;. \quad 23)$$

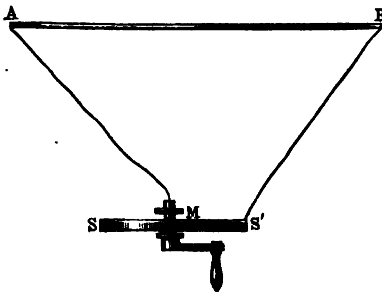


Fig. 58.

Wenden wir nun diese Formel wiederum auf den schon vorher von uns behandelten ganz einfachen Fall an, in welchem das gesammte vom Strome durchflossene System nur aus zwei Metallen besteht (man sehe Fig. 58), nämlich einerseits aus dem Stücke AB und andererseits aus $BS'MA$.

Alsdann hat man:

$$\mathfrak{A} = \pi(T) - \pi(T') + \int_{T_0}^{T} \sigma_1 . dT + \int_{T}^{T'} \sigma_2 . dT + \int_{T'}^{T_0} \sigma_1 . dT \;. \quad 24)$$

Nimmt man das erste und letzte Integral zusammen und vereinigt die beiden dann entstandenen Integrale, welche dieselben Grenzen be-

sitzen, nachdem man in dem einen Vorzeichen und Grenzen vertauscht hat, so ergiebt sich:

$$\mathfrak{A} = \pi(T) - \pi(T') + \int_{T'}^{T} (\sigma_1 - \sigma_2) \,.\, d\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad 25)$$

Verfährt man in gleicher Weise mit der Gleichung des zweiten Hauptsatzes, nachdem man dieselbe auf den vorliegenden einfachen Fall angewendet hat, so findet man ferner:

$$\frac{\pi(T)}{T} - \frac{\pi(T')}{T'} + \int_{T'}^{T} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} \,.\, d\,T = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad 26)$$

Nimmt man an, dass der Unterschied der beiden Temperaturen T und T' unendlich klein, also $T - T' = d\,T$ ist, so geht die vorhergehende Gleichung in nachstehende über:

$$d\left[\frac{\pi(T)}{T}\right] + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} = 0,$$

und diese giebt ausgerechnet:

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{d[\pi(T)]}{d\,T} - \frac{\pi(T)}{T^2} + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad 27)$$

Daraus schliesst man:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \frac{\pi(T)}{T} - \frac{d[\pi(T)]}{d\,T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad 28)$$

Wendet man dieses Resultat auf die Gleichung für $\mathfrak{A}$ an, so ergiebt sich:

$$\mathfrak{A} = \pi(T) - \pi(T') + \int_{T'}^{T} \frac{\pi(T)}{T} \cdot d\,T - [\pi(T) - \pi(T')]$$

oder:

$$\mathfrak{A} = \int_{T'}^{T} \frac{\pi(T)}{T} \,.\, d\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad 29)$$

Für eine endliche, aber sehr kleine Temperaturänderung τ berechnet man hiernach die electromotorische Kraft:

$$\frac{J}{m} \cdot \mathfrak{A} = \frac{J}{m} \cdot \frac{\pi(T)}{T} \cdot \tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad 30)$$

Diese Formel bedeutet, dass man zunächst electromotorische Kräfte erhält, welche der Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen nahezu proportional sind, und dies ist bekanntlich mit den Versuchsresultaten in Uebereinstimmung.

Für jeden beliebigen Leiterkreis ist demnach die gesammte thermoelectrische Wirkung Null, wenn die Temperatur des ganzen Leitersystemes

constant ist. Dieser allgemeine Satz ist für alle calorimetrischen Messungen über electrische Wärmeerscheinungen insofern von Bedeutung, als, trotz aller Complication der Erscheinung, es bei richtig angestellten calorimetrischen Messungen nicht nöthig ist, auf andere Wärmevorgänge Rücksicht zu nehmen, als auf die, welche dem Joule'schen Gesetze gehorchen. Früher hatten wir diese Voraussetzung bereits gemacht, dann an der Hand der älteren Theorie bewiesen; nunmehr ist ihre Berechtigung aufs Neue ersichtlich.

7. Die Becquerel'schen Versuche über die thermoelectrische Wirkung von Knoten in Drähten.

Dieser eigenthümliche, von W. Thomson entdeckte electrische Wärmetransport steht in keiner Beziehung zu der Theorie des älteren Becquerel, die sich auf einen vermeintlichen Zusammenhang zwischen der Fortpflanzung der Electricität auf thermoelectrischem Wege und der Verbreitung von Wärme durch Leitung bezieht.

Becquerel [1]) knüpfte einen Knoten in einen Metalldraht oder drehte ein Stück desselben in eine Spirale zusammen und erwärmte diesen Draht vor dem Knoten oder dem tortirten Stücke. Es entstand alsdann ein electrischer Strom, den er der ungleichen Fortpflanzung der Wärme nach beiden Seiten rechts und links vom Knoten oder der Spirale zuschrieb.

Diese Ungleichheit, meinte er, rühre von der Verschiedenheit der Querschnitte zu beiden Seiten des Knotens her, denn er war der Ansicht, dass die am Drahte vorgenommene Operation nur eine Veränderung der Querschnitte bewirke.

Magnus hat durch sorgfältige Versuche [2]) gezeigt, dass die von Becquerel beobachteten thermoelectrischen Ströme lediglich ihre Ursache in der Störung der Homogeneïtät des Metalles haben, welche durch die Torsion des Drahtes bewirkt wird, und hat gezeigt, wie beträchtlich und verschiedenartig die Erscheinungen dieser Art sind. Die auf diese Weise durch Magnus widerlegte Becquerel'sche Theorie findet auch nicht, wie es anfänglich schien, eine Unterstützung durch die Arbeiten von Thomson. Es ergiebt sich vielmehr aus dem von diesem Forscher für die electromotorische Kraft thermoelectrischer Wirkung gegebenen Ausdruck, dass wenn die beiden Enden eines Metalldrahtes mit den beiden Enden eines Galvanometerdrahtes verbunden sind, die thermoelectromotorische Kraft des Systemes Null ist, wenn beide Verbindungsstellen sich auf derselben Temperatur befinden. Denn alsdann stimmen die obere und untere Grenze der Integrale $\int \sigma . dt$, die sich auf beide Drähte beziehen, überein.

---

[1]) Becquerel, Ann. de chim. et de phys. 2. Serie. Bd. 31, S. 359.
[2]) Magnus, Pogg. Ann. Bd. 83, S. 469.

Eine Abhängigkeit vom Querschnitt ist hier nicht bemerkbar, und das von W. Thomson entdeckte Phänomen ist demnach thatsächlich ein neues.

8. Die Versuche, welche die Fortführung von Wärme durch den electrischen Strom beweisen.

Die Existenz einer solchen electrischen Fortführung der Wärme, wie Thomson dieses Phänomen nennt, zu constatiren ist nicht leicht, da beim Durchgange eines Stromes durch einen Leiter jederzeit eine Wärmeentwickelung proportional dem Quadrate der Stromintensität stattfindet. Der Versuch kann nur eine Differenz zwischen der absoluten Wärmemenge nachweisen, welche stattfindet, wenn ein Strom von constanter Intensität in den beiden entgegengesetzten Richtungen einen Leiter durchströmt, der an verschiedenen Stellen ungleich erwärmt ist. Diese Differenz bemühte sich Thomson zu constatiren.

Die Untersuchungsmethode Thomson's ging von dem Gedanken aus, einen Draht in der Mitte zu erwärmen und in gleichen Abständen von der erwärmten Stelle abzukühlen. Alsdann floss in der einen Hälfte der Strom von kalten Querschnitten zu warmen und in der anderen von den warmen Querschnitten zu kalten. Waren die Grundlagen der Thomson'schen Theorie richtig, so mussten beide Hälften des Leiters ungleich erwärmt werden, und der Unterschied ihrer Temperaturen musste mit der Stromrichtung sein Vorzeichen wechseln. Beobachtete man die Temperaturunterschiede zweier symmetrisch gegen die Mitte gelegenen Stellen, so war man unabhängig von der Erwärmung des ganzen Drahtes, welche dem Joule'schen Gesetze zufolge eintrat.

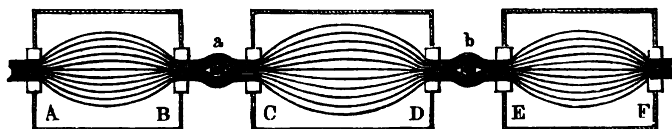
Brachte man je ein Thermometer in die Mitte jeder der beiden Leiterhälften, so zeigten dieselben allerdings einen sehr bemerklichen Temperaturunterschied an, wenn man den Strom durch den in der Mitte erwärmten Leiter strömen liess; als man jedoch die Stromrichtung wechselte, so wechselte der Temperaturunterschied sein Vorzeichen nicht, sondern änderte lediglich seine Grösse. Man war demnach genöthigt, den grössten Theil der beobachteten Temperaturunterschiede dem Mangel an Homogeneïtät in der Beschaffenheit des Leiters zuzuschreiben, und nur der bei Umkehrung des Stromes auftretende Unterschied der Differenz konnte als Beweis für die neue Thomson'sche Grundannahme seiner abgeänderten Theorie der thermoelectrischen Vorgänge angesehen werden. An diese Wirkung muss man sich halten; bleibt sie so lange constant, als die allgemeinen Bedingungen der Versuche nicht geändert werden, so kann dieselbe als experimenteller Beweis für die von Thomson vermuthete Eigenthümlichkeit angesehen werden, und es kann entschieden werden, ob ein Strom, abgesehen von seiner Wärmewirkung nach dem

Joule'schen Gesetze, Wärme entwickelt oder absorbirt, wenn er von dem warmen Theile nach dem kalten Theile eines Leiters hinfliesst.

Auf die verschiedenen Vorversuche, welche Thomson anstellen musste, ehe er zum gewünschten Ziele kam, soll hier nicht eingegangen werden, nur diejenigen Versuche, welche zuerst wirklich bindende Schlüsse gestatteten, wollen wir mittheilen.

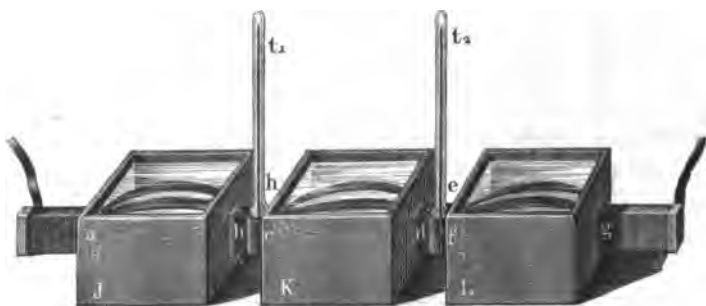
Die Natur der zu beobachtenden Temperaturunterschiede erforderte, dass man für die Leiter eine Gestalt und Dimension wählte, welche gestattete, in ihr Inneres mindestens an zwei Punkten Thermometer einzuführen. Vorversuche zeigten bald, dass Metallstangen von wenig beträchtlichem Querschnitt keine zuverlässigen Resultate lieferten. Thomson[1]) wählte daher Leiter, welche aus einzelnen Metallstreifen zusammengesetzt waren, wie dies Fig. 59 zeigt. Dieselben entfernten sich von einander in den Theilen *AB*, *CD*, *EF* und waren dafür in den Theilen

Fig. 59.



B C, *DE* einander ausserordentlich genähert. In der Mitte dieser beiden Stellen wurden die Streifen durch zwei kleine Korkscheiben etwas aus einander gehalten, so dass zwei cylindrische Zwischenräume *h* und *e* entstanden, in welche die Gefässe zweier Thermometer t_1 und t_2 eingeführt werden konnten. Die untere Korkscheibe war massiv, um dem Thermometergefäss als Unterstützung zu dienen, die obere war durchbohrt, um dem Thermometer den Durchgang zu gestatten. Der Theil *CD* befand sich in einem Gefässe, in dem Wasser im Kochen erhalten wurde, die Theile *AB*, *EF*

Fig. 60.



1) W. Thomson, On the electrodynamic qualities of metalls. Philos. Transact. of the Roy. Soc., Bd. 146 (1856), S. 649 bis 751.

andererseits waren von Gefässen umgeben, durch welche unausgesetzt ein Strom kaltes Wasser floss. Die Anordnung des Apparates zeigt Fig. 60 (a. v. S.). Die galvanische Kette, durch welche der das Leitersystem durchfliessende sehr kräftige galvanische Strom hervorgebracht wurde, bestand aus einigen Elementen mit grosser Oberfläche, bei welchen Zink in verdünnte Schwefelsäure und passives Eisen in concentrirte Salpetersäure eintauchte.

Die Versuche wurden zuerst sowohl mit Kupfer- als mit Eisenblechen angestellt. Jeder Leiter bestand aus ungefähr 30 einzelnen Blechen. Die Stromrichtung wurde 11 mal gewechselt, und nach jeder Umschaltung liess man den Strom acht Minuten lang durch den Leiter hindurchgehen. Auf diese Weise erhielt man die in umstehender Tabelle enthaltenen Zahlen. Die Buchstaben *a* und *b* bezeichnen die Temperaturen, welche man an den Thermometern ablas, die an den Stellen in den Leiter eingeschaltet waren, die in der Fig. 59 mit den Buchstaben *a* und *b* bezeichnet sind.

Versuche mit Eisen.

Nummer des Versuches	Der positive Strom geht von *a* nach *b*			Der positive Strom geht von *b* nach *a*		
	Temperatur		$b - a$	Temperatur		$b - a$
	in *a*	in *b*		in *a*	in *b*	
1	51,62	53,30	1,68	51,41	53,21	1,80
2	51,73	53,26	1,53	52,03	53,87	1,84
3	52,01	53,80	1,79	51,32	53,42	2,10
4	51,30	53,00	1,70	51,00	52,95	1,95
5	51,14	52,98	1,84	50,69	52,80	2,11
Mittel	51,56	53,27	1,71	51,29	53,25	1,97

Man erkennt zunächst, dass die Temperatur in *b* unter allen Umständen grösser war als in *a*. Die Temperaturdifferenz ist jedoch immer grösser, wenn der Strom von *b* nach *a*, als wenn er von *a* nach *b* geht, allerdings ist der Unterschied sehr gering; immerhin jedoch scheint es unzweifelhaft, dass im Eisen der electrische Strom Wärme producirt, wenn er von einer kalten Stelle des Leiters zu einer heissen geht, und umgekehrt Wärme absorbirt, wenn der Strom von einer heissen zu einer kalten Stelle strömt.

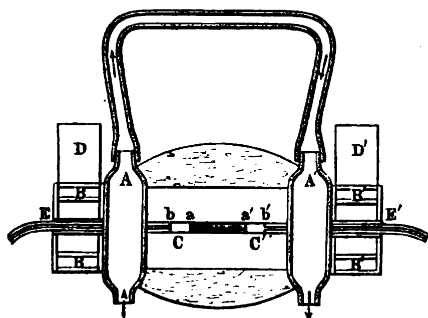
Derjenige Theil des Apparates, welcher dazu dient, die Mitte des Leiters zu erwärmen, kann auch ganz weggelassen werden; infolge des

Durchganges des Stromes findet daselbst ohnehin eine Erwärmung nach dem Joule'schen Gesetze statt.

Bei späteren Versuchen hat Thomson die Quecksilberthermometer, deren Gebrauch mit erheblichen Unzuträglichkeiten verknüpft war, durch Luftthermometer ersetzt; als deren Gefässwände diente unmittelbar die Substanz des Metalles selbst. Der Apparat wurde dadurch ausserdem wesentlich empfindlicher.

Mit Platin wurden die Versuche z. B. in folgender Weise angeordnet[1]). Eine Platinröhre EE' (man sehe Fig. 61) ist auf einem Brettchen CC' befestigt und geht mit ihren Enden durch Holzblöcke BB und $B'B'$ hindurch. In die Mitte hat man einen mit Baumwolle umwickelten Glasstab aa' eingeschoben und daselbst luftdicht eingekittet. Bis zu den Stellen b und b' sind ausserdem dünne Thermometerröhren eingeführt, deren Enden ebenfalls mit Fäden umwickelt und luftdicht eingekittet sind. Die beiden Thermometerröhren waren aussen rechtwinklig umgebogen und tauchten in zwei kleine, mit gefärbtem Alkohol gefüllte Gefässe. Es entstanden auf diese Weise zwei kleine Luftthermometer, deren Gefässe von den Zwischenräumen ab und $a'b'$ gebildet wurden, die zwischen den offenen Röhrenenden b und b' und den Enden a und a' des Pfropfens geblieben waren. Zwei Kühlgefässe A und A' aus Guttapercha, durch welche unaufhörlich ein Strom von kaltem Wasser floss, kühlten die beiden Enden der Platinröhre ab. Ein durch die beiden Klemmschrauben D und D' hindurch geführter Strom erwärmt die Platinröhre und veranlasst die Ausdehnung der Luft in den Gefässen ab und $a'b'$. Mit Hülfe eines Quecksilberrheostates brachte man die Alkoholsäule in den Thermometerröhren auf eine angemessene Höhe und kehrte, nachdem dies geschehen und vollständiges Gleichgewicht eingetreten war, den Strom um. Sowie dies geschah, verschob sich die Flüssigkeitssäule in den Thermometerröhren und zeigte eine Zunahme der Temperatur an der Seite an, an welcher der positive Strom eintrat, und eine Abnahme an der Austrittsstelle des Stromes. Man muss daraus im Sinne der Thomson'schen Auffassung schliessen, dass im Platin die Wärme in der Bewegungsrichtung der negativen Electricität mit fortgeführt wird.

Fig. 61.



In ähnlicher Weise angestellte Versuche haben es möglich gemacht zu constatiren, dass im Kupfer Wärme im Sinne der Richtung der positiven Electricität mit fortgeführt wird.

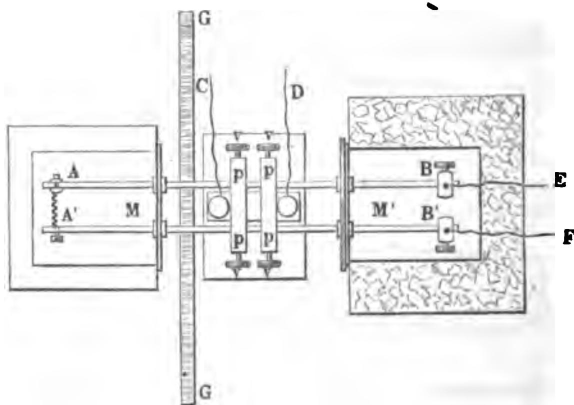
---

[1]) Man sehe a. a. O. S. 694.

Immerhin schien Manchen das Ergebniss der Thomson'schen Versuche nicht zweifellos, da selbst bei Anwendung sehr starker Ströme doch nur ungemein geringe Temperaturdifferenzen sich ergeben haben (0,22° C.), so dass man das Vorhandensein einer Fortführung von Wärme durch den Strom von heissen zu kalten Stellen eines Leiters und umgekehrt noch nicht als genügend sicher constatirt glaubte, ansehen zu müssen [1]. Neuere Versuche haben jedoch die Richtigkeit der von Thomson behaupteten Thatsache ebenfalls bestätigt.

Le Roux [2]) verwendete zuerst (man sehe Fig. 62) zwei thunlichst gleich hergestellte Neusilberstäbe AB und $A'B'$, welche in ihrer Mitte gegen die beiden entgegengesetzten Löthstellen einer Thermosäule durch zwei Elfenbeinzwingen gepresst wurden. Zwei nebeneinander liegende Enden A und A' der Stäbe waren durch ein federndes Metallstück mit einander verbunden, und diese Enden befanden sich in einem Wasserbade M, welches durcch Dampf erhitzt wurde. Die Stäbe ragten auf eine Länge von 7 cm in den Heizapparat hinein. Die anderen Enden der Stäbe B und B' befanden sich ebenfalls auf 7 cm Länge in einem zweiten Wasserbade M', welches Eisstücke enthielt. Um eine Berührung

Fig. 62.



der Eisstücke mit den Stäben zu verhindern, wurden die Eisstücke durch einen Kasten von Drahtgeflecht von den Stäben fern gehalten. Die beiden Enden B und B' können durch die Drähte E und F mit den Polen einer Batterie in Verbindung gesetzt werden. Die Thermosäule war durch einen Kasten gegen die Wärmestrahlung von aussen und dieser wieder durch eine Schiene $G\,G$ gegen eine Erhitzung durch den Heizapparat geschützt.

---

[1]) Man sehe z. B. das Urtheil Wiedemann's, dessen Galvanismus, 2. Aufl. (Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn), Bd. I, S. 919, Z. 11 v. o.

[2]) Ann. d. chim. et de phys., 4. S., Bd. X, S. 258.

Trotz aller Vorsichtsmaassregeln, welche von Anfang an getroffen waren, um die Erwärmung der Stäbe an den Stellen, welche die Thermosäulen berührten, möglichst gleichförmig zu machen, fand diese Gleichheit doch zumeist auch vor Durchgang des galvanischen Stromes durch die Stäbe nicht vollkommen statt, so dass die Nadel des Galvanometers, welches in den Leiterkreis der Thermosäule eingeschaltet worden war, nicht vollständig auf Null zeigte. Durch Verschieben der Thermosäule an eine andere Stelle, seitliches Anlegen eines kupfernen Ansatzes, oder gar durch Verminderung des Querschnittes (!) des heissen Stabes [1]) wurde die Gleichheit hergestellt.

Wegen der Dicke der verwendeten Stäbe war die dem Joule'schen Gesetze folgende Temperaturerhöhung in denselben nicht sehr erheblich. Dadurch, dass man den Strom in verschiedenen Richtungen durch die Stäbe hindurch gehen liess und das Mittel aus den Ausschlägen der Thermosäule benutzte, eliminirte man den Einfluss der meisten Ungleichheiten. Als Einheit der Stromintensität diente ein Strom, den sechs Bunsen'sche Becher, welche zu je dreien nebeneinander und je zweien nacheinander verbunden waren, in einem Kupferdrahte von 3 m Länge und 1 mm Querschnitt hervorbringen.

Nachstehende Tabelle zeigt die Versuchsresultate bei verschiedenen Stromintensitäten:

Strom-intensität i	Temperaturunterschied der Stäbe Δ	$\frac{\Delta}{i}$
0,783	183	234
0,567	129	228
0,456	99	217
0,287	67	240

Hierbei wurde durch den Strom diejenige Neusilberstange erwärmt, in welcher der galvanische Strom von dem kalten zum warmen Ende fliesst.

Die letzte Columne der Tabelle zeigt, dass die Thomson'sche Wirkung der Stromintensität proportional ist. Um dem Einwurfe auszuweichen, dass die hier beobachteten Wirkungen lediglich Peltier'sche Phänomene [2]) seien, hervorgebracht durch von Anfang an vorhandene, nicht erst durch die Erwärmung erzeugte Ungleichheiten in der Structur der Stangen, hat Le Roux auch die Stange um 180° verwandt, so dass während einmal die Enden A und A' durch den federnden Bügel ver-

---

[1]) A. a. O. S. 265, Z. 5 v. o.

[2]) Das Peltier'sche Phänomen ist ein Vorgang, der an der Berührungsstelle heterogener Substanzen stattfindet, welche gleiche Temperatur haben; das Thomson'sche Phänomen dagegen tritt in einer homogenen Substanz ein, zwischen benachbarten Schichten, welche verschiedene Temperatur haben.

bunden und erhitzt wurden, bei einem anderen Versuche die Enden B und B' durch den Bügel verbunden waren und sich im Heizkasten M befanden, während die Enden A und A' in M' abgekühlt und mit der Batterie in Verbindung gesetzt wurden. Das Mittel aus allen Ablesungen wurde alsdann als Wirkung des Thomson'schen Phänomens angesehen.

Um einen Anhalt über die Grösse des Thomson'schen Phänomens bei verschiedenen Substanzen zu erhalten, bemühte sich Le Roux in gleich langen Stäben genau dieselbe Temperaturvertheilung im nicht vom Strome durchflossenen Leiter zu erhalten und schloss aus der Veränderung dieser Temperaturvertheilung beim Durchgange des Stromes auf den Betrag der untersuchten Grösse. Er setzte zu diesem Zwecke die Enden aller Stäbe nach und nach genau denselben Temperaturen in dem vorher beschriebenen Apparate aus, überzog, um die Oberflächenstrahlung bei allen gleich zu machen, jeden Stab mit Russ. Da die Temperatur t in verschiedenen Abständen vom Ende durch die Gleichung:

$$t = M.e^{ax} + N.e^{-ax}.$$

bestimmt wird[1]), worin M und N lediglich von den Endtemperaturen abhängen, so konnte die Gleichheit der Temperaturvertheilung sehr angenähert dadurch hergestellt werden, dass man sich bemühte, in allen Versuchen der Grösse a denselben Werth zu geben. Nun ist aber in der vorhergehenden Formel:

$$a = \sqrt{\frac{h.p}{s.k}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 31)$$

worin h den Ausstrahlungscoëfficienten, p den Umfang, s den Querschnitt und k den Wärmeleitungscoëfficienten der Stange bedeutet. h ist wegen des Russüberzuges bei allen Stäben gleich. Die Grösse und Form der Querschnitte sämmtlicher Stäbe wurde alsdann derart gewählt, dass bei allen die Umfänge p constant waren und der Flächeninhalt s dem Querschnitte der Grösse k umgekehrt proportional war.

Die Einheit, in welcher in nachstehender Tabelle die Grösse des Thomson'schen Phänomens ausgedrückt wird, ist eine willkürliche. Das positive Vorzeichen bedeutet, dass der positive Strom Wärme in der Richtung von warm zu kalt fortführt, das Minuszeichen deutet an, dass der positive Strom die wärmeren Theile des Stabes mehr erwärmt, als die kälteren.

---

[1]) Die Ableitung dieser Gleichung sehe man weiterhin III, F, 9, S. 749 dieses Bandes.

Name der Substanz	Relativer Betrag des Thomson'schen Phänomens[1])
10 Wismuth, 1 Antimon	+ 73
Antimon	+ 64
Cadmium	+ 31
Zink	+ 11
Aluminiumbronze	+ 6
Silber	+ 6
Kupfer	+ 2
Messing	+ 0,3
Blei	0
Zinn	— 0,1
Aluminium	— 0,1
Platin	— 18
1 Aeq. Antimon, 1 Aeq. Cadmium, 1/5 des Gewichtes des Gemisches Wismuth	— 24
Neusilber	— 25
Reines Wismuth	— 31
Eisen	— 31

In neuester Zeit sind auch noch einige hierher gehörige Versuche von Hoorweg[2]) veröffentlicht worden, welche ebenfalls die Thatsächlichkeit der von Thomson behaupteten Erscheinungen bestätigt haben. Ein Neusilberdraht von 2 mm Dicke und 1,75 m Länge wurde in einer Länge von 0,75 m horizontal befestigt. Bei *D* und *D* (s. Fig. 63 a. f. S.) waren die Enden des Neusilberdrahtes umgebogen und die Enden *A* und *E* tauchten in zwei neben einander stehende Gläser mit kaltem Wasser. Diese Enden *A* und *E* waren mit dem kupfernen Leitungsdrahte verlöthet, welcher zum Commutator *C*, zur Tangentenboussole *T* und der Batterie *B* führten. Auf den horizontalen Theil *DE* des Drahtes waren vier Schirme *a*, *b*, *c*, *d* befestigt. Zwischen *b* und *c* fiel auf den Draht aus dem Wasserausfluss *K* ein kräftiger Strahl kalten Wassers; jenseits *a* und *d* wurde der Draht durch zwei Gasflammen *F* und *F'* erwärmt. Zwischen *a* und *b* und zwischen *c* und *d* waren bei *u* und *v* mit Seide fest auf den Draht, aber von ihm isolirt, die beiden Löthstellen eines Kupfer-Eisen-Thermoelementes aufgebunden, dessen Ströme durch ein Galvanometer *G* gemessen wurden.

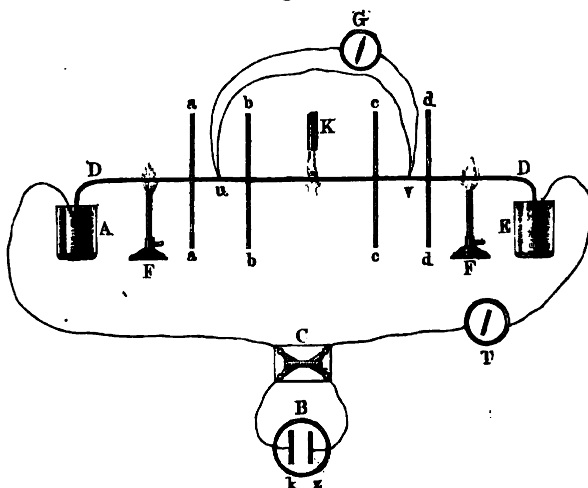
Durch vorsichtiges Reguliren der Flammengrösse und des Abstandes der beiden Gasflammen konnte man es leicht dahin bringen, dass die

[1]) Le Roux, Ann. de chim. et de phys. 4. Serie, Bd. 10, S. 277.

[2]) Thermische Theorie des galvanischen Stromes; Wiedem. Ann. Bd. 9, S. 555 (1880).

beiden Löthstellen des Kupfer-Eisen-Thermoelementes vollständig gleiche Temperatur besassen, so lange als der Neusilberdraht nicht von einem galvanischen Strome durchflossen war. Auch der galvanische Strom

Fig. 63.



allein brachte, so lange weder eine Abkühlung noch eine Erwärmung des Neusilberdrahtes stattfand, keinen merklichen Strom hervor. Ging jedoch der galvanische Strom durch den Neusilberdraht, während derselbe in der Mitte abgekühlt und zu beiden Seiten erwärmt wurde, so zeigte das Galvanometer deutlich an, dass eine geringere Erwärmung an der Stelle stattfand, an welcher der positive Strom vom warmen Querschnitte nach dem kälteren floss, als auf der Seite, auf welcher der positive Strom von kälteren zu wärmeren Querschnitten ging. Bei Wechsel der Richtung des galvanischen Stromes änderte sich auch der Ausschlag des Galvanometers in den entgegengesetzten um.

In ähnlicher Weise untersuchte Hoorweg noch mehrere andere Metalle und fand, dass das Thomson'sche Phänomen besonders stark bei Wismuth auftrat. Im Uebrigen zeigte das Vorzeichen der von ihm beobachteten Erscheinungen gute Uebereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Le Roux. Bezüglich der Grösse der beobachteten Werthe sind aus leicht begreiflichen Gründen seine Zahlen nicht direct unter einander vergleichbar.

9. Die Temperaturvertheilung in einem erwärmten Stromleiter mit Rücksicht auf das Thomson'sche Phänomen.

Der Einfluss, den die von Thomson experimentell constatirte Erscheinung auf die Wärmevertheilung in einem von einem Strome durchflossenen Leiter ausübt, kann auch ohne Schwierigkeit analytisch dargestellt werden. Eine derartige Untersuchung gestattet den wahren Sinn des Thomson'schen Ausdrucks „Wärmetransport im Sinne der positiven oder der negativen Electricität" vollständig klar zu machen. Wir betrachten zunächst den Fall, dass die beiden Enden eines von einem Strome durchflossenen und von diesem erwärmten Leiters auf einer constanten niederen Temperatur erhalten werden. Der Einfachheit wegen soll vorausgesetzt werden, dass die constante Temperatur der Enden des Drahtes identisch sei mit der Temperatur der umgebenden Luft. Mit x bezeichnen wir den positiven oder negativen Abstand von dem Mittelpunkte des Drahtes, mit u den Temperaturüberschuss des im Abstande x von der Mitte gelegenen Querschnittes über die Umgebung, mit s seinen Flächeninhalt, mit p seinen Umfang und mit k die innere und mit h die äussere Wärmeleitungsfähigkeit der Substanz des Drahtes. Nach den bekannten Sätzen über Wärmeleitung (man sehe z. B. Wüllner, Experimentalphysik, 2. Aufl., Bd. III, S. 266) strömt alsdann in der unendlich kleinen Zeit dt durch einen Querschnitt, welcher um x von der Mitte absteht, eine Wärmemenge, welche gleich:

$$-k.s\cdot\frac{\partial u}{\partial x}\cdot dt$$

ist. Durch einen Querschnitt, der um $x + dx$ von der Mitte absteht, fliesst demnach die Wärmemenge:

$$-k.s.\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\cdot dx\right).dt.$$

Gleichzeitig verliert das zwischen beiden Querschnitten liegende Cylinderstück durch Wärmestrahlung an die Umgebung die Wärmemenge:

$$h.p.u.dx.dt.$$

Der electrische Strom, der den Leiter durchfliesst, entwickelt in der nämlichen Zeit dt eine Wärmemenge, die dem Quadrate der Stromintensität und dem Widerstande des Abschnittes proportional ist. Der Betrag dieser Wärmemenge ist:

$$\frac{\mu.i^2.dx.dt}{\gamma.s},$$

wenn γ die electrische Leitungsfähigkeit der Substanz des Drahtes und μ eine Constante ist, die sich auf die Wahl der Einheiten für i und γ bezieht.

Existirte die von W. Thomson entdeckte Eigenschaft des Wärmetransportes nicht, so würde das Temperaturgleichgewicht durch die partielle Differentialgleichung:

$$k \cdot s \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - h . p . u + \frac{\mu . i^2}{\gamma . s} = 0 \quad \ldots \ldots \quad 32)$$

bestimmt werden.

Diese Gleichung kann integrirt werden, wenn man für u den Ausdruck:

$$u = v + \frac{\mu . i^2}{h . p . \gamma . s} \quad \ldots \ldots \quad 33)$$

substituirt und beachtet, dass innerhalb nicht zu weiter Temperaturgrenzen die Grösse:

$$\frac{\mu . i^2}{h . p . \gamma . s}$$

als eine Constante betrachtet werden kann. Führt man den oben angegebenen Werth für u ein, so nimmt die Gleichung die folgende Gestalt an:

$$k \cdot s \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = h . p . v.$$

Setzt man, wie das üblich ist,

$$\frac{h . p}{k . s} = a^2 \quad \ldots \ldots \quad 34)$$

so lautet das allgemeine Integral obiger Gleichung:

$$v = M . e^{a . x} + N . e^{-a . x} \quad \ldots \ldots \quad 35)$$

und man erhält somit für u den Werth:

$$u = \frac{\mu . i^2}{h . p . \gamma . s} + M . e^{a . x} + N . e^{-a . x} \quad \ldots \quad 36)$$

M und N kann man bestimmen, wenn man die Gleichungen auf die beiden Enden des Drahtes anwendet. An diesen ist nach unserer Voraussetzung $u = 0$, und dies giebt zwei neue Bedingungsgleichungen für M und N, da an dem einen Ende $x = + l$ und $u = 0$ und an dem anderen $x = - l$ und $u = 0$ sein muss.

Diese beiden Gleichungen heissen:

$$0 = \frac{\mu . i^2}{h . p . \gamma . s} + M . e^{a . l} + N . e^{-a . l}$$

und

$$0 = \frac{\mu . i^2}{h . p . \gamma . s} + M . e^{-a . l} + N . e^{a . l}.$$

Hieraus ergiebt sich:

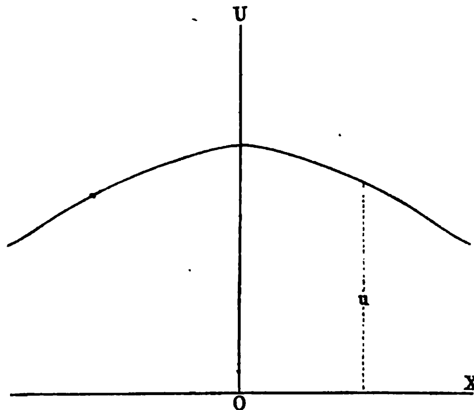
$$M = N = -\frac{\mu . i^2}{h . p . \gamma . s} \cdot \frac{1}{e^{al} + e^{-al}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 37)$$

Führt man diese für M und N gefundenen Werthe in die Gleichung für u ein, so erhält man:

$$u = \frac{\mu . i^2}{h . p . \gamma . s} \cdot \left(1 - \frac{e^{ax} + e^{-ax}}{e^{al} + e^{-al}}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 38)$$

Man sieht leicht ein, dass diese Gleichung, sofern man x als Abscisse und u als Ordinate eines rechtwinkligen Coordinatensystemes benutzt,

Fig. 64.



durch eine zur Mitte streng symmetrische Curve dargestellt wird. Die grösste Ordinate ist die mittelste. Fig. 64 zeigt ungefähr den Charakter dieser Curve.

Nunmehr wollen wir bei einer Wiederholung der Untersuchung annehmen, der electrische Strom entwickele, wenn er von einem kälteren zu einem wärmeren Querschnitte übergeht, Wärme; der Strom absorbire Wärme, beides proportional seiner Intensität, wenn er von einem warmen zu einem minder warmen Querschnitte strömt. Wir betrachten also einen derartigen Fall, wie er bei Eisen, Wismuth, Neusilber vorkommt. Die durch diesen besonderen Vorgang in einer unendlich kurzen Zeit dt entbundene Wärmemenge wäre demnach:

$$J . \sigma \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \cdot dx . dt,$$

wobei die Grösse σ im vorliegenden Falle eine positive Constante bezeichnete. Die Gleichung des Temperaturgleichgewichtes würde alsdann folgendermaassen lauten:

$$k . s \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \sigma . i \cdot \frac{\partial u}{\partial x} - h . p . u + \frac{\mu . i^2}{\gamma . s} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad 39)$$

Um die Integration ausführen zu können, setzen wir auch diesmal:

$$u = v + \frac{\mu . i^2}{h . p . \gamma . s}.$$

Dadurch nimmt die Gleichung nachstehende Gestalt an:

$$k . s \cdot \frac{\partial v^2}{\partial x^2} + \sigma . i \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - h . p . v = 0$$

oder, wenn wir wiederum, wie schon vorhin, die Abkürzung durch den Gebrauch des Buchstaben a einführen:

$$\frac{\partial v^2}{\partial x^2} + \frac{\sigma . i}{k . s} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - a^2 . v = 0 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 40)$$

Es ist sichtlich:

$$v = M . e^{\alpha . x}$$

ein particuläres Integral, wenn

$$\alpha^2 + \frac{\sigma . i}{k . s} \cdot \alpha - a^2 = 0 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 41)$$

ist. Diese Gleichung nach α hat zwei reelle Wurzeln von entgegengesetztem Vorzeichen, nennen wir deren absolute Werthe α' und α'', so ist:

$$v = M . e^{\alpha' . x} + N . e^{-\alpha'' . x}$$

eine Lösung der partiellen Differentialgleichung 40). Man kann jedoch leicht zeigen, dass dies die allgemeine Lösung ist.

Wie zuvor, werden M und N durch die Bedingungen bestimmt, welche für die beiden Enden des Leiters gelten.

Man erhält nämlich für die beiden Enden die Gleichungen:

$$0 = \frac{\mu . i^2}{h . p . \gamma . s} + M . e^{\alpha' . l} + N . e^{-\alpha'' . l}$$

und

$$0 = \frac{\mu . i^2}{h . p . \gamma . s} + M . e^{-\alpha' . l} + N . e^{\alpha'' . l}.$$

Hieraus findet man:

$$M = -\frac{\mu . i^2}{h . p . \gamma . s} \cdot \frac{e^{\alpha'' . l} - e^{-\alpha'' . l}}{e^{(\alpha' + \alpha'') . l} - e^{-(\alpha' + \alpha'') . l}}$$

$$N = -\frac{\mu . i^2}{h . p . \gamma . s} \cdot \frac{e^{\alpha' . l} - e^{-\alpha' . l}}{e^{(\alpha' + \alpha'') . l} - e^{-(\alpha' + \alpha'') . l}}$$

und, wenn man von diesem Ausdrucke Gebrauch macht, findet man schliesslich:

$$u = \frac{\mu . i^2}{h . p . \gamma . s} \cdot \left[1 - \frac{(e^{\alpha'' . l} - e^{-\alpha'' . l}) . e^{\alpha' . x} + (e^{\alpha' . l} - e^{-\alpha' . l}) e^{-\alpha'' . x}}{e^{(\alpha' + \alpha'') . l} - e^{-(\alpha' + \alpha'') . l}} \right] . \quad 42)$$

Diese Gleichung entspricht sichtlich einer Curve, welche in Bezug auf die Mitte des Drahtes nicht symmetrisch ist. Der Maximalwerth von u findet statt, wenn $\frac{\partial u}{\partial x} = 0$, d. h. wenn:

$$\alpha'(e^{\alpha''.l} - e^{-\alpha''.l}).e^{\alpha'.x} - \alpha''.(e^{\alpha'.l} - e^{-\alpha'.l}).e^{-\alpha''.x} = 0$$

ist. Diese Bedingungsgleichung für den Werth von x, welcher u zu einem Maximum macht, kann auch in folgender Weise geschrieben werden:

$$e^{-\alpha''.x}.[\alpha'.(e^{\alpha''.l} - e^{-\alpha''.l})e^{(\alpha'+\alpha'')x} - \alpha''.(e^{\alpha'.l} - e^{-\alpha'.l})] = 0 \quad \ldots 43)$$

Da im vorliegenden Producte nur die Klammer gleich Null werden kann, ergiebt sich für x die Gleichung:

$$e^{(\alpha'+\alpha'').x} = \frac{\alpha''.(e^{\alpha'.l} - e^{-\alpha'.l})}{\alpha'.(e^{\alpha''.l} - e^{-\alpha''.l})} = \frac{\dfrac{e^{\alpha'.l} - e^{-\alpha'.l}}{\alpha'.l}}{\dfrac{e^{\alpha''.l} - e^{-\alpha''.l}}{\alpha''.l}} \quad \ldots\ldots 44)$$

Da wir σ positiv angenommen haben, ist somit die negative Wurzel, deren absoluter Werth α'' war, die grössere. Die Function

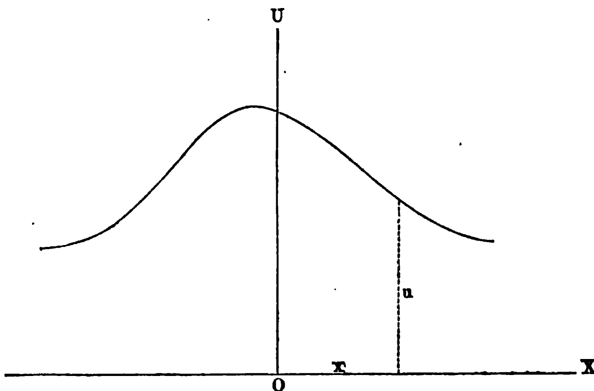
$$\frac{e^{z} - e^{-z}}{z}$$

wächst aber bekanntlich mit z, wenn z positiv ist; daraus folgt, dass in obiger Gleichung der Nenner grösser ist, als der Zähler. Der Werth von x, der u zu einem Maximum macht, ist somit ein solcher, für den

$$e^{(\alpha'+\alpha'').x} < 1$$

wird. Dies ist aber, da α' und α'' absolute Grössen sind, nur möglich, wenn x negativ ist. Daraus folgt, dass der Scheitel der Curve, welche die Wärmevertheilung im Leiter darstellt, sich nach der linken Seite,

Fig. 65.



also in dem Sinne verschoben hat, in dem sich die negative Electricität bewegt. Die Temperaturvertheilung wird also in diesem Falle, in dem σ positiv ist, durch eine Curve dargestellt, welche ungefähr die beistehende Gestalt hat (siehe Fig. 65).

Thomson bezeichnet diese Verschiebung der Lage des Wärmemaximums mit dem Namen: Wärmetransport. Die Verschiebung des Maximums findet in entgegengesetzter Richtung statt, wenn σ negativ ist.

Ob die stillschweigende Annahme, dass σ unabhängig von der Temperatur sei, zutreffend ist, könnte nur durch sehr sorgsame Untersuchungen festgestellt werden. Aus zwei beobachteten Temperaturen an zwei Stellen, welche bestimmten Werthen von x entsprechen, kann man die Grösse der Coëfficienten α' und α'' ermitteln; da aber σ und die absoluten Werthe der beiden Wurzeln der Gleichung 40) durch die Relation

$$\alpha' - \alpha'' = \frac{\sigma . i}{k . s} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 45)$$

zusammenhängen, könnte man dann aus den Werthen α' und α'' auch die Grösse des Coëfficienten s selbst bestimmen.

10. Die Clausius'sche Theorie der thermoelectrischen Erscheinungen.

Clausius geht von der Annahme aus, dass die Potentialdifferenz, welche an der Grenzfläche zweier Mittel entsteht und besteht, wenigstens zum Theil ihre Ursache in der Verschiedenheit der Molecularbewegung habe, welche wir Wärme nennen. Er stellt sich vor, dass die Wärme die electrischen Theilchen von dem einen Stoffe zum anderen zu treiben strebt. An der Berührungsstelle, an der man die Existenz einer Potentialniveaudifferenz mit dem Electrometer constatiren kann, muss man zu beiden Seiten der Trennungsfläche entgegengesetzt electrische Schichten annehmen, also eine ähnliche Anordnung wie bei einer Leydener Flasche. Die Wärme wird nun so lange Electricität von dem einen der beiden Stoffe durch die Trennungsfläche hindurch zum anderen treiben, bis sie durch die entgegenwirkende Kraft der beiden dadurch gebildeten electrischen Schichten daran verhindert wird, wenn die Electricitäten in diesen Schichten eine gewisse Dichtigkeit erreicht haben [1]). Befindet sich der gesammte aus zwei verschiedenen Metallen a und b bestehende Stromkreis auf gleicher Temperatur, so wird dieses Streben der Wärmebewegung, die electrischen Theilchen zu bewegen, nach sehr kurzer Zeit zu einem Gleichgewichtszustand führen, in welchem an den beiden Berührungsstellen gleiche, aber entgegengesetzte Potentialniveaudifferenzen stattfinden, während auf jedem der beiden durchaus gleichartig gedachten Metalle, aus welchen der Leiterkreis besteht, ein constantes Potentialniveau stattfindet. Ist dagegen die

[1]) Man vergleiche: Clausius, Die mechanische Behandlung der Electricität. Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1879, S. 173.

Temperatur der beiden Berührungsstellen der Bestandtheile des Leiterkreises verschieden, so wird auch die Potentialniveaudifferenz an beiden Berührungsstellen ungleich sein; weil dann die Potentialfunction in jeder Substanz nicht constant sein kann, muss ein continuirlicher electrischer Strom, d. h. der thermoelectrische Strom stattfinden.

Leitet man durch einen aus zwei ungleichen Substanzen gebildeten Leiter einen Strom, so wird die Kraft der Wärme, welche Electricität durch die Uebergangsschicht zu transportiren strebt, etwas vergrössert oder verkleinert. Wurde vorher im Gleichgewichtszustande dieses Streben durch die Wirkung der Uebergangsschicht gerade compensirt, so wird nunmehr ein Uebergang der Electricität in der einen oder anderen Richtung veranlasst. Dabei thut oder erleidet die electrische Kraft eine gewisse Arbeit [1]), und diese kann nicht durch eine entgegengesetzte Arbeit einer anderen Kraft aufgehoben werden, sondern muss durch einen Gewinn oder Verlust an kinetischer Energie der Molecüle, also durch eine Entwickelung oder Absorption von Wärme ausgeglichen werden; dies aber ist das Peltier'sche Phänomen.

11. Anwendung des ersten Hauptsatzes auf die Clausius'sche Hypothese.

Auch hier wollen wir uns zunächst auf den einfachen Fall beschränken, dass der Leiterkreis aus zwei verschiedenen durchaus homogenen Substanzen a und b besteht, deren Verbindungsstellen P' und P'' sich auf den absoluten Temperaturen T' und T'' befindet. Die Einwirkung jeder Art inducirender Wirkungen auf den Leiterkreis soll vollkommen ausgeschlossen sein. Als positiv soll die Stromrichtung von P' über a zu P'' angenommen werden.

Die Werthe der Potentialfunction auf der Substanz a mögen in P' und P'', V'_a und V''_a und entsprechend auf der Substanz b in P' und P'' gleich V'_b und V''_b sein. Der Leitungswiderstand von a mag l_a, der von b soll l_b, die im ganzen Leiterkreis constante Stromstärke mag i betragen. Alsdann ist:

$$i = \frac{V'_a - V''_a}{l_a}$$

im Leiter a, und

$$i = \frac{V''_b - V'_b}{l_b}$$

im Leiter b. Hieraus ergiebt sich:

$$i.(l_a + l_b) = V'_a - V''_a + V''_b - V'_b \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 46)$$

---

1) Clausius a. a. O. S. 176.

Nennt man nun ferner den Leitungswiderstand des gesammten Leit kreises L und bezeichnet man die im Sinne des positiven Stroms g nommene Potentialniveaudifferenz am Punkte P' mit E'_{ba} und in mit E''_{ab}, so erhält man:

$$i = \frac{E'_{ba} + E''_{ab}}{L} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots$$

An der Uebergangsschicht P'' gelangt ein in der Richtung des p tiven Stromes fliessendes electrisches Theilchen dq vom Potentialniv V''_a zum Potentialniveau V''_b. Die hierdurch an dq geleistete Arbeit (man sehe Bd. 2, III, C, S. 600):

$$(V''_a - V''_b) \,.\, dq = - E''_{ab} \,.\, dq \quad \ldots \ldots \ldots$$

An der gesammten in der Zeiteinheit durch die bei P'' geleg Zwischenschicht strömende Electricitätsmenge i wird somit die Arbei

$$E''_{ab} \cdot i = - E''_{ab} \cdot \frac{E''_{ab} + E'_{ba}}{L}$$

geleistet. Ebenso findet man, dass in der Zeiteinheit an der Ueberga schicht P' die Arbeit:

$$- E'_{ba} \cdot i = - E'_{ba} \cdot \frac{E''_{ab} + E'_{ba}}{L}$$

geleistet wird. Die gesammte an beiden Uebergangsschichten zusamm geleistete Arbeit ist somit gleich:

$$- E''_{ab} \cdot \frac{E''_{ab} + E'_{ba}}{L} - E'_{ba} \cdot \frac{E''_{ab} + E'_{ba}}{L}$$

$$= - \frac{(E''_{ab} + E'_{ba})^2}{L} \quad \ldots \ldots \ldots$$

Dieser Ausdruck ist negativ, da der Durchgang der Electrici entgegen der Wirkung der electrischen Kräfte stattfindet.

Die in den Leitern a und b nach dem Joule'schen Gesetze e wickelte Wärmemenge beträgt:

$$L \,.\, i^2 = \frac{(E''_{ab} + E'_{ba})^2}{L} \quad \ldots \ldots \ldots$$

Die Summe sämmtlicher in der Thermokette von den electrisch Kräften gethanen Arbeiten ist somit Null.

12. Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf die Clausius'sche Hypothese.

Es lässt sich nun ferner nachweisen, dass in der Thermokette, wo die Löthstellen verschiedene Temperaturen haben, ein Uebergang v

Wärme vom wärmeren zum kälteren Körper stattfindet. Im Vorstehenden ist zwar gezeigt worden, dass die an beiden Uebergangsschichten zusammen entwickelte Arbeit, also auch die daselbst in Summa entwickelte Wärme negativ sei. Daraus folgt aber nicht, dass auch beide Bestandtheile der Summe negative Grössen sein müssen. Bei gleichen Temperaturen der Löthstellen sind nämlich die in den beiden Uebergangsschichten stattfindenden Potentialdifferenzen gleich, aber von entgegengesetztem Vorzeichen. Für geringe Temperaturdifferenzen müssen demnach, wenn die absoluten Werthe der Potentialdifferenzen verschieden werden, zunächst die Vorzeichen derselben entgegengesetzte bleiben. Ist dieses aber der Fall, so findet an der einen Löthstelle der Uebergang im Sinne der electrischen Kräfte und an der anderen im entgegengesetzten Sinne statt. Alsdann wird an der ersten Stelle eine positive Arbeit geleistet, Wärme entwickelt, an der anderen aber eine ihrem Betrage nach grössere negative Arbeit geleistet, somit eine grössere Wärmemenge consumirt. Um nun die Temperatur an den Löthstellen P' und P'' des Thermoelementes constant zu erhalten, wollen wir annehmen, in P' berühre die Löthstelle einen genügend grossen Körper von der absoluten Temperatur T' und in P'' einen anderen von der Temperatur T''. Um zu entscheiden, ob die Wärme dem kälteren oder dem wärmeren der beiden Körper entzogen wird, müssen wir ein sicher experimentell untersuchtes Beispiel betrachten. Clausius wählt hierzu die Combination Wismuth (a) Antimon (b). Bei diesen geht der positive electrische Thermostrom bekanntlich an der höher erwärmten Löthstelle vom Wismuth zum Antimon. Ebenso weiss man, dass ein in dieser Richtung verlaufender electrischer Strom an dieser Stelle Wärme absorbirt, an der kalten Löthstelle Wärme abgiebt. Es wird durch Vermittelung des Thermostromes also in der That Wärme dem heisseren Körper entzogen und an den kälteren Körper abgegeben. In ganz gleicher Weise aber verhalten sich erfahrungsmässig alle bekannten thermoelectrischen Combinationen.

Nimmt man zunächst an, dass die Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen unendlich klein sei. Die Temperatur T'' der heissen Löthstelle P'' mag T sein, alsdann ist für T' zu setzen: $T - dT$. Bezeichnet man für diesen Fall ferner die Potentialdifferenz E''_{ab} in P'' mit E, so ist die Differenz E'_{ba} in P' gleich $-E + \frac{\partial E}{\partial T} \cdot dT$. Die electromotorische Kraft ist somit:

$$E''_{ab} + E'_{ba} = \frac{\partial E}{\partial T} \cdot dT.$$

Hieraus folgt, dass die in mechanischem Maasse gemessene an der Löthstelle P'' in der Zeiteinheit erzeugte Wärme (nach S. 756, Z. 13 v. o.):

$$-\frac{E}{L} \cdot \frac{\partial E}{\partial T}$$

und die an der Löthstelle P' erzeugte Wärme:

$$+\frac{E}{L}\cdot\frac{\partial E}{\partial T}\cdot dT-\frac{1}{L}\cdot\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)^2\cdot dT^2$$

ist. Die Summe der bei P'' und P' zusammen erzeugten Wärmemenge ist somit:

$$-\frac{1}{L}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)^2 . dT^2.$$

Das negative Vorzeichen bedeutet, dass eine Wärmemenge verbraucht wird. Die nun frisch zum kalten Körper übergegangene Wärmemenge beträgt somit:

$$\frac{E}{L}\cdot\frac{\partial E}{\partial T}\cdot dT-\frac{1}{L}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)^2\cdot dT^2.$$

Nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie aber gilt die Gleichung:

$$\frac{\text{Verbrauchte Wärme}}{\text{Uebergegangene Wärme}}=\frac{T''-T'}{T'}.$$

Wendet man dies auf den vorliegenden Fall an, so ergiebt sich:

$$\frac{\frac{1}{L}\cdot\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)^2\cdot dT^2}{\frac{E}{L}\cdot\frac{\partial E}{\partial T}dT-\frac{1}{L}\cdot\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)^2\cdot dT^2}=\frac{dT}{T}.$$

Hier kann im Nenner das nach dT quadratische zweite Glied als im Vergleich zum ersten Gliede sehr klein vernachlässigt werden und man erhält:

$$\frac{dE}{E}=\frac{dT}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 51)$$

Hieraus folgt durch Integration:

$$log\ nat\ E = log\ nat\ T + Const \quad \ldots\ldots \quad 52)$$

und daraus:

$$E=\varepsilon\, .\, T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 53)$$

worin ε eine von der Natur der sich berührenden Substanzen abhängige Constante bedeutet.

Dies führt zu dem Satze: Die Potentialniveaudifferenz zweier Substanzen ist der absoluten Temperatur derselben proportional. Clausius macht aber gleich bei Formulirung seines Satzes[1]) darauf aufmerksam, dass diese Entwickelung nur insoweit gültig sei, als die Voraussetzung richtig ist, dass jede Substanz a und b, aus denen die Thermokette besteht, auch dann durchaus homogen bleiben, wenn ihre Temperatur an verschiedenen Stellen eine ungleiche ist. Da man dies für geringe Temperaturdifferenzen der Löthstellen annehmen darf, gilt die Ableitung auch nur mit dieser Beschränkung.

---

[1]) A. a. O., S. 189.

Gälte obige Formel allgemein, so müsste, wenn an P'' die Temperatur T'' stattfindet, dort die Potentialdifferenz E''_{ab}:

$$E''_{ab} = \varepsilon_{ab} \cdot T''$$

sein. Die Potentialniveaudifferenz E'_{ba} am Punkte P' wäre:

$$E'_{ba} = \varepsilon_{ba} \cdot T' = - \varepsilon_{ab} \cdot T'.$$

Hierdurch ergiebt sich, dass die electromotorische Kraft F der thermoelectrischen Combination ab

$$F = \varepsilon_{ab} \cdot (T'' - T') \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 54)$$

ist.

Für geringe Temperaturdifferenzen wird dieser Satz bekanntlich auch durch die Erfahrung bestätigt.

Aus der Gleichung 53) folgt, wenn man sie auf zwei verschiedene Combinationen ab und eine andere cd anwendet:

$$E_{ab} = \varepsilon_{ab} \cdot T \text{ und } E_{cd} = \varepsilon_{cd} \cdot T.$$

Durch Differentiation ergiebt sich:

$$\frac{\partial E_{ab}}{\partial T} = \varepsilon_{ab} \text{ und } \frac{\partial E_{cd}}{\partial T} = \varepsilon_{cd}$$

und damit erhält man:

$$\frac{\partial E_{ab}}{\partial T} : \frac{\partial E_{cd}}{\partial T} = E_{ab} : E_{cd} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 55)$$

Auch dieser Schluss wird insofern bestätigt, als diejenigen thermoelectrischen Combinationen, welche bei einem bestimmten Temperaturunterschiede die stärksten Ströme geben, wie z. B. Wismuth und Antimon, sich auch dadurch auszeichnen, dass ein hindurchfliessender Strom an den Löthstellen die grösste Wärmemenge entbindet oder absorbirt.

13. Die Budde'sche Erweiterung der Clausius'schen Theorie.

Mit dem Ergebnisse der Clausius'schen Theorie, zumal mit dem auf S. 758 reproducirten Satze schien nun der Cumming'sche Versuch und die inzwischen vielfach beobachtete Thatsache im Widerspruche zu stehen, dass mit zunehmender Temperatur der einen Löthstelle, sofern die Temperatur der anderen constant erhalten wird, die Grösse der thermoelectromotorischen Kraft nicht fortwährend proportional der Temperaturdifferenz zunimmt, sondern bei manchen Metallcombinationen abnimmt und schliesslich sogar ihr Vorzeichen ändert. Clausius hatte schon selbst in seiner 1853 [1]) erschienenen Abhandlung darauf hingewiesen, worin die Ursache dieser scheinbaren Abweichung zu suchen.

[1]) Abhandlungen über mechanische Wärmetheorie. Bd. 2, S. 197.

sei. Er sagt darüber [1]: „Diese Abweichungen lassen darauf schliessen, dass die unserer obigen Entwickelung zu Grunde gelegte Voraussetzung, dass die in einer Thermokette vorkommenden electromotorischen Kräfte nur an den Verbindungsstellen verschiedener Stoffe ihren Sitz haben, während im Inneren eines einzelnen Stoffes, auch wenn seine Theile verschiedene Temperaturen haben, keine electromotorische Kräfte vorkommen, ungenau sein muss."

Die Thatsache, dass im Inneren eines Drahtes, der aus einem einzigen Metalle besteht, durch Erwärmung electromotorische Kräfte entstehen können, ist allgemein bekannt. Diese electromotorischen Kräfte haben nur zum Theil ihren Grund in dauernden Ungleichheiten der Structur, die in dem Drahte vorhanden sind und beim Erwärmen als thermoelectrische Differenz zum Vorschein kommen, und zum Theil rühren sie her von Verschiedenheiten der durchaus gleichartigen Substanzen, die lediglich in der verschiedenen Temperatur der Theile selbst ihre Ursache haben.

Electromotorische Kräfte, welche härtere Stellen eines Drahtes gegen weichere, krystallinische gegen amorphe, gedehnte gegen ungedehnte, gebogene gegen ungebogene, lackirte gegen nicht lackirte zeigen, das alles sind solche der ersten Art, welche ausführlich von Franz [2], Gaugain [3], Magnus [4], Becquerel [5], Le Roux [6], Thomson [7] untersucht worden sind, von diesen soll zunächst abgesehen werden. So wie man zugiebt, dass in sonst durchaus gleichartigen und im Uebrigen gleichartig bleibenden Substanzen durch Temperaturungleichheiten thermoelectrische Kräfte entstehen können, ist damit auch die von Thomson zuerst beobachtete Thatsache erklärt, dass durch das Peltier'sche Phänomen Aenderungen in der Temperaturvertheilung auf dem Drahte hervorgebracht werden müssen, welche lediglich Folge des durch den ungleich erwärmten Draht fliessenden electrischen Stromes sind und welche Thomson mit dem Namen electrischer Transport der Wärme bezeichnet hat. Als Beispiel macht Budde auf den von Cumming zuerst beobachteten Fall Kupfer-Eisen aufmerksam.

Die in einer derartigen Thermokette auftretenden thermoelectrischen Wirkungen sind:

1) kaltes Eisen, heisses Eisen,
2) heisses Eisen, heisses Kupfer,
3) heisses Kupfer, kaltes Kupfer,
4) kaltes Kupfer, kaltes Eisen.

---

[1] Die mechanische Behandlung der Electricität, S. 190. Z. 20 v. o.
[2] Franz, Pogg. Ann. Bd. 83, S. 374 u. Bd. 97, S. 34.
[3] Gaugain, Ann. de chim. et de phys. 3. Serie, Bd. 65, S. 5.
[4] Magnus, Pogg. Ann. Bd. 83, S. 469.
[5] Becquerel, Ann. d. chim. et de phys. 2. Serie, Bd. 10, S. 201 u. 4. Serie, Bd. 8, S. 403.
[6] Le Roux, Ann. d. chim. et de phys. 4. Serie, Bd. 10, S. 221.
[7] Thomson, Phil. Trans. 1856, Bd. 3, S. 711.

So lange die Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen gering ist, sind die Kräfte 1) und 3) sehr gering und die Kräfte 2) und 4), welche entgegengesetztes Vorzeichen haben, überwiegen. Bei grösseren Temperaturunterschieden der Löthstellen wachsen 2) und 4) stärker als 1) und 3), und in Folge dessen nimmt die Stromstärke ab und die Stromrichtung verkehrt sich schliesslich in die entgegengesetzte. Nimmt man aber einmal thermoelectrische Wirkungen zwischen Theilen eines gleichartigen Leiters an, so sind auch Consumptionen und Entwicklungen von Wärme nach dem sogenannten Peltier-Phänomen erklärlich, und diese sind alsdann die von Thomson entdeckte Erscheinung des Wärmetransportes durch den electrischen Strom.

Jedenfalls beweist die Thatsache der Umkehrung der Stromesrichtung bei wachsenden Temperaturdifferenzen, dass in der Clausius'schen Gleichung 53)

$$E = \varepsilon . T$$

ε nicht eine Constante sein kann, sondern eine complicirtere Temperaturfunction sein muss.

Tait nimmt an, dass ε die Form hat:

$$\varepsilon = a + b . T$$

und dies wird in der Hauptsache durch die Beobachtung gut bestätigt. Nur für Eisen und Nickel scheint es nothwendig zu sein, noch Glieder höherer Ordnung hinzuzufügen.

Budde betrachtet nun auf einem gleichartigen linearen Draht ein Stück, dessen Endpunkte A und B von einem beliebig gewählten Ausgangspunkte um x' und x'' entfernt sind. Die Temperatur soll sich längs des Drahtes stetig ändern und in A gleich T' und in B gleich T'' sein. Die Potentialfunction V der Electricität muss alsdann, da zwischen verschieden warmen Theilen desselben Metalles thermoelectrische Wirkungen stattfinden, längs des Drahtes einen verschiedenen Werth haben. Die thermoelectromotorische Kraft zwischen zwei benachbarten Querschnitten, welche um x und $x + dx$ vom willkührlich gewählten Ausgangspunkte abstehen, sei dE, sofern daselbst die Temperaturen T und $T + dT$ sind. Nennt man E die Potentialniveaudifferenz der Substanz des Drahtes gegen irgend eine andere Substanz, z. B. Quecksilber oder Blei, welche die Eigenschaft besitzt, dass verschieden warme Theile derselben keine thermoelectrische Wirkungen auf einander ausüben, so ist die Aenderung, welche diese Potentialniveaudifferenz E erfährt, wenn man einen auf $T + dT$ erwärmten Querschnitt mit dieser Substanz in Berührung bringt:

$$\frac{\partial E}{\partial T} \cdot dT = T \cdot \frac{\partial \eta}{\partial T} \cdot dT \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 56)$$

Dies ist somit auch die Potentialniveaudifferenz zwischen zwei unendlich benachbarten Querschnitten des betrachteten Drahtes, wenn die Temperaturen derselben T und $T + dT$ sind.

Demnach ist der Unterschied des Potentialniveaus in den Punkten A und B des Drahtes gleich:

$$E_{x''} - E_{x'} = \int_{T'}^{T''} T \cdot \frac{\partial \eta}{\partial T} \cdot dT \quad \ldots \ldots \quad 57)$$

η ist eine Temperaturfunction, wahrscheinlich von der Form:

$$\eta = a + b.T + c.T^2 + d.T^3 \quad \ldots \quad 58)$$

worin a, b, c, d etc. für die betreffende Substanz charakteristische Constanten sind.

Der Werth des Integrales:

$$\int_{T'}^{T''} T \cdot \frac{\partial \eta}{\partial T} \cdot dT$$

ist jedenfalls durch die Grenzen eindeutig bestimmt, und daraus folgt dass die Summe der thermoelectrischen Kräfte, welche in einem Drahte durch Temperaturdifferenzen entstehen können, bloss von der Temperatur der beiden Enden, nicht aber von der Vertheilung der Wärme auf der Strecke abhängt.

Der Werth des Integrales muss verschwinden, wenn $T'' = T'$ wird, und daraus folgt der bekanntlich durch Mousson[1]) für asymmetrisch erwärmte Drähte experimentell gefundene Satz: In einem in sich geschlossenen gleichartigen Drahte kann durch keine Vertheilung der Temperatur auf demselben ein Strom entstehen.

Bringt man an irgend einer Stelle der Strecke $x'x''$ eines Drahtes anderweite Störungen der Gleichartigkeit, der Structur des Drahtes hervor, indem man z. B. den Draht in der Nähe des Temperaturmaximums tordirt, einen Knoten schlingt, comprimirt oder dehnt, so wird die Temperaturfunction η der Substanz in dieser Gegend geändert, es ist gerade so, als hätte man in die Strecke $x'x''$, auf welcher die Haupttemperaturunterschiede liegen, eine fremdartige Substanz eingeschaltet.

Die Gleichung:

$$\int_{T'}^{T'} T \cdot \frac{\partial \eta}{\partial T} \cdot dT = 0$$

verliert alsdann ihre Gültigkeit. Man erhält demnach die von Becquerel, Thomson, Magnus und Anderen beobachteten Ströme.

Nunmehr betrachten wir wiederum zwei Drähte a und b, welche in den Punkten P' und P'' zu einer geschlossenen Thermokette verlöthet sind. Die Temperaturen mögen in P' respective P'' gleich T' und T'' sein. Die Werthe der Potentialniveaudifferenz der Substanz des Drahtes a gegen die gedachte Substanz (Blei, Quecksilber), deren Theile durch

1) Mousson, Archives de l'électric. Bd. IV, S. 5.

Temperaturunterschiede keine thermoelectrischen Spannungen annehmen, seien bei der Temperatur T η_a und die der Substanz b bei der Temperatur T entsprechend η_b.

Bei der Temperatur T' mögen die Werthe dieser Grössen η mit η'_a und η'_b und bei der Temperatur T'' mit η''_a und η''_b bezeichnet werden.

An der Löthstelle P' und P'' wirken an sich alsdann die electromotorischen Kräfte:

$$T'.(\eta'_a - \eta'_b) \text{ und } T''.(\eta''_b - \eta'_b).$$

Durch die thermoelectrischen Wirkungen der auf verschiedenen Temperaturen befindlichen Theile des Drahtes a ergiebt sich die electromotorische Kraft:

$$\int_{T'}^{T''} T \frac{\partial \eta_a}{\partial T} \cdot dT.$$

Für die electromotorische Wirkung der verschieden erwärmten Theile des Drahtes b findet man analog:

$$\int_{T''}^{T'} T \frac{\partial \eta_b}{\partial T} \cdot dT.$$

Durch Addition ergiebt sich die thermoelectrische Kraft der gesammten Kette gleich:

$$F = \int_{T'}^{T''} T \cdot \frac{\partial \eta_a}{\partial T} \cdot dT + T''.(\eta''_b - \eta''_a) + \int_{T''}^{T'} T \cdot \frac{\partial \eta_b}{\partial T} \cdot dT + T'.(\eta'_a - \eta'_b) \quad . \quad . \quad . \quad 59)$$

Wenn man in jedem der Integrale die Integration ausführt, so erhält man, da:

$$\int_{T'}^{T''} T \cdot \frac{\partial \eta_a}{\partial T} \cdot dT = T'' \cdot \eta''_a - T' \cdot \eta'_a - \int_{T'}^{T''} \eta_a \cdot dT$$

und:

$$\int_{T''}^{T'} T \cdot \frac{\partial \eta_b}{\partial T} \cdot dT = T' \cdot \eta'_b - T'' \cdot \eta''_b - \int_{T''}^{T'} \eta_b \cdot dT$$

ist:

$$F = -\int_{T'}^{T''} \eta_a . dT - \int_{T''}^{T'} \eta_b . dT.$$

Vereinigt man beide Integrale und setzt:

$$\eta_a - \eta_b = - \varepsilon_{ab},$$

so erhält man:

$$F = \int_{T'}^{T''} \varepsilon_{ab} . d T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad 60)$$

denselben Werth, den Clausius schon früher (S. 759) abgeleitet hatte. Nur weiss man, dass

$$\varepsilon_{ab} = \frac{\partial F}{\partial T}$$

nicht eine Constante, sondern eine complicirtere Temperaturfunction ist.

Setzt man hierin ε_{ab} gleich einer Constanten, so sieht man ab von den thermoelectrischen Wirkungen, welche zwischen den verschieden hoch erwärmten Theilen desselben Metalles stattfinden, was im Allgemeinen nur für äusserst geringe Temperaturdifferenzen statthaft ist.

Betrachtet man ein unendlich kleines Stück des Drahtes a, an dessen Enden die Temperaturen T und $T + dT$ stattfinden, so ist die durch einen Strom von der Intensität i daselbst entwickelte Wärmemenge dH:

$$dH = - \, i \cdot T \cdot \frac{\partial \eta_a}{\partial T} \cdot d T$$

und die auf dem ganzen Drahte a durch das Thomson'sche Phänomen entwickelte Wärmemenge ist somit:

$$H_a = - \, i \int_{T'}^{T''} \cdot T \cdot \frac{\partial \eta_a}{\partial T} \cdot d T \cdot \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad 61)$$

Analog erhält man für die auf dem Drahte b entwickelte Wärmemenge den Ausdruck:

$$H_b = - \, i \int_{T''}^{T'} T \cdot \frac{\partial \eta_b}{\partial T} \cdot d T .$$

Man erkennt leicht, dass auch der Betrag dieser Wärmemengen lediglich von den Endtemperaturen T' und T'', nicht aber von deren Vertheilung längs der Drähte abhängig ist.

Die an den Löthstellen stattfindenden electromotorischen Kräfte sind: $T' . (\eta'_a - \eta'_b)$ respective $T'' . (\eta''_b - \eta''_a)$, mithin die dort entwickelten Wärmemengen, die Peltier'schen Phänomene:

$$\pi (T') = - \, i \, . \, T' . (\eta'_a - \eta'_b) \text{ und } \pi (T'') = - \, i \, . \, T'' . (\eta''_b - \eta''_a) \; . \; . \; . \qquad 62)$$

Bezüglich dieser Wärmemenge lässt sich auch leicht erweisen, dass der zweite Hauptsatz

$$\int \frac{d Q}{T} = 0$$

erfüllt ist.

Man erhält nämlich:

$$-i\cdot\int_{T'}^{T''}\frac{T.\partial\eta_a}{T.\partial T}\cdot dT - i\cdot\int_{T''}^{T'}\frac{T.\partial\eta_b}{T.\partial T}\cdot dT - i\cdot\frac{(\eta_b''-\eta_a'')}{T''}\cdot T''$$
$$-i\cdot\frac{(\eta_a'-\eta_b')}{T'}\cdot T' = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 63)$$

Rechnet man aus, so ergiebt sich:

$$i.(\eta_a' - \eta_b') + i.(\eta_b'' - \eta_a'') - i(\eta_b'' - \eta_a'') - i.(\eta_a' - \eta_b') = 0$$

und dies ist identisch gleich Null.

13. Die empirische Formel von Avenarius.

Aus Versuchen von Avenarius [1]), von Gaugain [2]), von F. Kohlrausch und Amman [3]), von Tidblom [4]) und von Naccari und Bellati [5]) kann man schliessen, dass für die electromotorische Kraft F einer Metallcombination, deren Löthstellen sich auf den Temperaturen T' und T'' befinden, die empirische Formel:

$$F = b.(T'' - T') + c.(T''^2 - T'^2) \quad \ldots \quad 64)$$

genügt.

Daraus folgt, dass ε_{ab} die Form hat:

$$\varepsilon_{ab} = b + 2c.T \quad \ldots\ldots\ldots \quad 65)$$

Die Formel 64) gestattet eine kleine Umgestaltung, wenn man $T'' - T'$ aushebt; alsdann ist:

$$F = (T'' - T')\cdot\{b + c\cdot(T'' + T')\} \cdot \quad \cdot \quad 66)$$

Man erkennt, dass die electromotorische Kraft der Combination sowohl gleich Null wird, wenn $T'' - T' = 0$, d. h. $T'' = T'$ die Temperatur der Löthstellen einander gleich sind, als auch wenn

$$b + c.(T'' + T') = 0$$

$$T'' + T' = -\frac{b}{c} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 67)$$

Erhält man also die eine Löthstelle eines Thermoelementes auf einer constanten Temperatur T', so giebt es jederzeit eine andere Temperatur T_0'', auf welche man die andere Löthstelle erhitzen muss, um die elec-

---

1) Avenarius, Pogg. Ann. Bd. 119, S. 406, 1863.

2) Gaugain, Ann. de chim. et de phys. 4. Serie Bd. 8, S. 426.

3) F. Kohlrausch u. Amman, Pogg. Ann. Bd. 141, S. 456.

4) Tidblom, vergl. Wiedemann, die Lehre von der Electricität Bd. 2, S. 297. Daselbst findet man eine äusserst vollständige Zusammenstellung aller einschlagenden Versuchsresultate.

5) Naccari und Bellati, L'Ellectricita (November und December 1871), Bd. 1, S. 329 u. 362.

tromotorische Kraft zum Verschwinden zu bringen. Entfernt man sich mit T'' noch weiter von dieser Temperatur T_0'', so ändert die electromotorische Kraft ihr Vorzeichen.

Wählt man $T'' - T' = 1$, also $T'' = T' + 1$, so ist die electromotorische Kraft für die Temperaturdifferenz von 1 Grad, wir wollen dieselbe F_1 nennen:

$$F_1 = b + c\,(2\,T' + 1)$$
$$F_1 = (c + b) + 2\,.\,c\,T'.$$

Diese wird Null, wenn das arithmetische Mittel zwischen T' und T'' $T' + \frac{1}{2}$ den Werth $\mathfrak{T}$ annimmt und zwar ist:

$$\mathfrak{T} = -\frac{b}{2c} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 68)$$

Diese Temperatur $\mathfrak{T}$ führt den Namen neutraler Punkt.

Giebt man den Temperaturen T' und T'' der Löthstellen Werthe. welche um gleichviel über und unter dem neutralen Punkte der Combination liegen, setzt man also:

$$T' = \mathfrak{T} - \tau \text{ und } T'' = \mathfrak{T} + \tau,$$

so wird:

$$F = 2\tau\,.\,\{b + c\,.\,2\,\mathfrak{T}\}.$$

Führt man hierin für $\mathfrak{T}$ seinen Werth aus Gleichung 68) ein, so wird die Klammer gleich Null. Erhitzt man also die eine Löthstelle um ebenso viele Grade unter, als die andere über die Temperatur des neutralen Punktes, so giebt die thermoelectrische Combination keinen Strom.

Hebt man in der Formel für F, Gleichung 64), $-2c\,.\,(T'' - T')$ aus, so nimmt dieselbe die Gestalt an:

$$F = -\,2c\cdot(T'' - T')\cdot\left\{-\frac{b}{2c} - \frac{T'' + T'}{2}\right\}.$$

Wenn man nun hierin den Werth von $\mathfrak{T}$ einsetzt, erhält man die bemerkenswerthe Form:

$$F = -\,2c\cdot(T'' - T')\cdot\left\{\mathfrak{T} - \frac{T'' + T'}{2}\right\} \quad \cdot\cdot\ 69)$$

Die Constanten dieser Formeln sind von oben genannten Experimentatoren (siehe die Anmerkungen zu S. 765) für viele Combinationen bestimmt worden. Nachstehende kleine Tabelle giebt eine Uebersicht über einige Messungsresultate.

Zusammensetzung des Thermoelementes	2 c	Temperatur des neutralen Punktes $\mathfrak{T}$	Namen der Beobachter
Silber — Eisen	— 0,01474	223,5	Avenarius
Silber — Zink	0,004286	69,7	
Kupfer — Eisen	0,00350	275,8	
Platin — Blei	0,0092	(— 23,0?)	
Blei — Neusilber . . .	2,7646	— 92,3	Naccari und Bellati
Antimon — Neusilber .	— 10,963	— 0,55	
	11,689	9,9	
Zinn — Neusilber . . .	4,821	92,9	
Blei — Natrium	— 3828,3	211,0	
Blei — Kalium	— 4126,3	60,6	
Platin — Kalium . . .	+ 2529,9	80,8	

Man erkennt leicht, dass die electromotorische Kraft F eines Thermoelementes, dessen eine Löthstelle auf einer constanten Temperatur T' erhalten wird, während die Temperatur T'' der anderen geändert wird, eine Function zweiten Grades der Variabeln T'' ist. Diese Beziehung zwischen F und T wird geometrisch dargestellt durch eine Parabel, deren Scheitel im neutralen Punkte liegt und deren Hauptaxe die Ordinate des neutralen Punktes ist.

Will man bei gegebenem T' also das Maximum der electromotorischen Kraft erreichen, so muss man für T'' die Temperatur des neutralen Punktes wählen.

Berücksichtigt man, dass in Gleichung 65) die Grösse ε_{ab} gleich Null wird für

$$T = \mathfrak{T} = -\frac{b}{2c},$$

und subtrahirt die Gleichung:

$$0 = b + 2c.\mathfrak{T}$$

von 65), so findet man:

$$\varepsilon_{ab} = -2c.(\mathfrak{T} - T) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 70)$$

Hierin repräsentirt sichtlich das Glied $-2c.T$ die Abweichung von dem einfachsten Falle, in welchem ε_{ab} als constant angenommen wurde. Solche Fälle, in welchen ε_{ab} als constant anzusehen ist, würden z. B. Combinationen flüssiger Metalle unter einander oder flüssiger Metalle mit Blei sein, wenn die hierbei von der Bildung von Legirungen und Amalgamen herrührenden secundären Phänomene vermieden werden.

Die Abweichung von der Constanz aber rührt, wie wir gesehen haben, davon her, dass eine verschieden hoch erwärmte Substanz nicht homogen bleibt, sondern dass benachbarte Querschnitte von verschiedener Temperatur zur Entwickelung einer electromotorischen Kraft Veranlassung werden. Das dieser electromotorischen Kraft entsprechende Phänomen war das Thomson'sche Phänomen, der sogenannte electrische Transport der Wärme, mit dem wir uns in Kapitel 8 ausführlich beschäftigt haben.

Nach den Versuchen von Le Roux ist dieser Wärmetransport in einigen Substanzen, so z. B. in Blei, Null. Auch in Flüssigkeiten ist es noch nicht gelungen und wird es voraussichtlich nicht gelingen, denselben nachzuweisen.

Wählt man nun eine thermoelectrische Combination, in welcher eines der Metalle ein solches ist, für welches dieses Thomson'sche Phänomen Null, so wird bei einem solchen Thermoelemente die in Gleichung 65) auftretende Abweichung $-2c.T$ lediglich auf Rechnung des anderen Metalles zu setzen sein. Man wird also bei einer Combination mit Blei diese Constante $-2c$ als ein Maass für die Abweichung des anderen Metalles von dem einfachsten Falle, als ein Maass für das Thomson'sche Phänomen ansehen können. Nehmen wir nun an, wir finden für ein Metall a in Verbindung mit Blei:

$$\varepsilon_{Pb,a} = K_a.(\mathfrak{T}_a - T) \quad \ldots \ldots \quad 71)$$

und für ein anderes Metall b mit Blei durch Experimente

$$\varepsilon_{Pb,b} = K_b.(\mathfrak{T}_b - T),$$

so ergiebt sich für ein Thermoelement, welches aus den beiden Elementen a und b zusammengesetzt ist:

$$\varepsilon_{a,b} = (K_a.\mathfrak{T}_a - K_b.\mathfrak{T}_b) - (K_a - K_b).T \quad \ldots \quad 72)$$

Dieser Gleichung kann man auch die mit 70) übereinstimmende Gestalt geben:

$$\varepsilon_{a,b} = (K_a - K_b)\cdot\left(\frac{K_a.\mathfrak{T}_a - K_b.\mathfrak{T}_b}{K_a - K_b} - T\right) \quad \ldots \quad 73)$$

Hieraus ergiebt sich für das Thermoelement, welches aus den Metallen a und b besteht:

$$-2c = K_a - K_b \quad \ldots \ldots \quad 74)$$

und die Temperatur des neutralen Punktes $\mathfrak{T}$:

$$\mathfrak{T} = \frac{K_a.\mathfrak{T}_a - K_b.\mathfrak{T}_b}{K_a - K_b} \quad \ldots \ldots \quad 75)$$

Hat man also für irgend ein Metall a bei seiner Combination mit Blei zu einem Thermoelemente die Constanten K_a und $\mathfrak{T}_a$ bestimmt, und ausserdem für das Thermoelement aus den Metallen a und b die Constanten $-2c$ und $\mathfrak{T}$, so kann man daraus auch die Constanten K_b und $\mathfrak{T}_b$

finden, die für dieses Metall b bei seiner Combination mit Blei gelten würden [1]).

Blei, Quecksilber etc. sind also solche Metalle, für welche die von uns mit K bezeichnete Grösse 0 ist.

14. Das thermoelectrische Diagramm.

Thomson hat hierauf die Construction eines interessanten Diagramms gegründet.

Er zeichnet in ein Coordinatenkreuz, auf dessen Abscissenaxe absolute Temperaturen abgetragen sind, als Ordinaten für jedes Metall a die Grössen $\varepsilon_{Pb,a}$ ein. Für jedes Metall a ist die Curve, welche den Zusammenhang von $\varepsilon_{Pb,a}$ mit der absoluten Temperatur ausdrückt, sichtlich eine Gerade, da die Gleichung 71) für $\varepsilon_{Pb,a}$ nach T linear ist.

Die Grösse K_a ist offenbar die Tangente des Neigungswinkels, den die Gerade $\varepsilon_{Pb,a}$ mit der Abscissenaxe einschliesst.

Zieht man ausserdem die Gerade (vergl. Fig. 66), welche der Gleichung:

$$\varepsilon_{Pb,b} = K_b . (\mathfrak{T}_b - T)$$

entspricht, so lassen sich nunmehr die thermoelectrischen Beziehungen zwischen den beiden Metallen a und b auf einfache Weise geometrisch darstellen.

Errichtet man bei der Temperatur $T = T'$ eine Parallele zur Ordinatenaxe, so schneidet diese die Gerade des Metalles a im Punkte P', die Gerade des Metalles b im Punkte Q'.

Sichtlich repräsentirt die Gerade $P'Q'$:

$$P'Q' = \varepsilon_{Pb,b} - \varepsilon_{Pb,a} = \varepsilon_{a,b}$$

die Grösse $\varepsilon_{a,b}$ für die Temperatur T'. Der Schnittpunkt N der beiden Geraden ist der Punkt, für den $\varepsilon_{a,b} = 0$ wird, er entspricht somit dem neutralen Punkte; senkrecht unter N liegt somit die von uns mit $\mathfrak{T}$ bezeichnete Temperatur des neutralen Punktes. Die electromotorische Kraft F der Metallcombination a und b, wenn die eine Löthstelle auf der Temperatur T', die andere auf T'' erhalten wird, ist (siehe Gleichung 60):

$$F = \int_{T''}^{T'} \varepsilon_{a,b} . dT.$$

Dieses Integral aber wird in Fig. 66 (a. f. S.) dargestellt durch den Flächeninhalt des Trapezes $P'P''Q'Q''$.

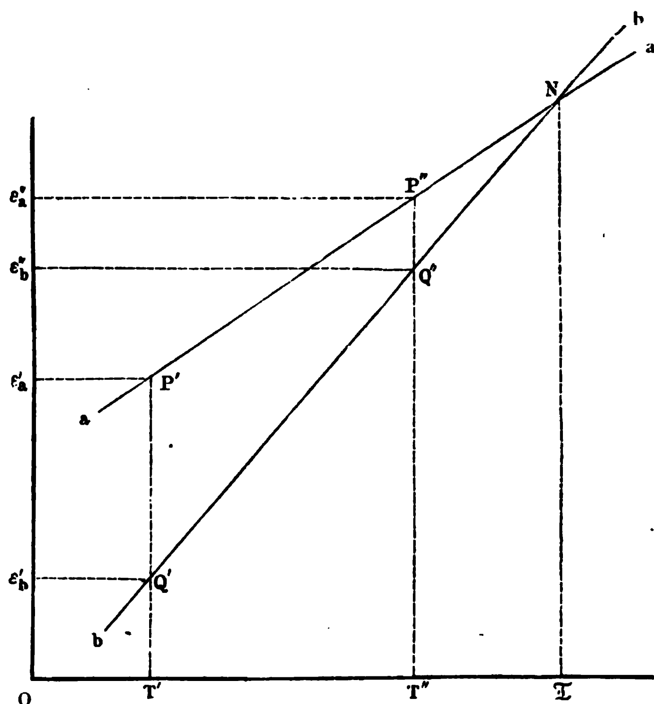
---

[1]) Messungen der Grösse K sind von Tait (Transactions of the Roy. Soc. of Edinburgh, Bd. 27, S. 125) und von Knott und Mac Gregor (a. a. O. Bd. 28, S. 321) publicirt worden. Vergl. auch Wiedemann, Electricität, Bd. 2, S. 301.

Auch die übrigen Glieder der Gleichung 59):

$$F = \int_{T'}^{T''} T \cdot \frac{\partial \eta_a}{\partial T} \cdot dT + T'' . (\eta_b'' - \eta_a'') + \int_{T''}^{T} T \cdot \frac{\partial \eta_b}{\partial T} \cdot dT + T' . (\eta_a' - \eta_b')$$

Fig. 66.



können in der Figur nachgewiesen werden, sofern man annimmt, dass der Coordinatenursprung 0 der absolute Nullpunkt ist.

Es ist:

$$\int_{T'}^{T''} T \cdot \frac{\partial \eta_a}{\partial T} \cdot dT$$

das Flächenstück zwischen den Punkten $\varepsilon_a' P' P'' \varepsilon_a''$. Es ist dies die von dem Thomson'schen Phänomen längs des Metalles *a* herrührende electromotorische Kraft. Entsprechend ist:

$$\int_{T''}^{T'} T \cdot \frac{\partial \eta_b}{\partial T} \cdot dT = \text{Fläche } \varepsilon_b'' Q'' Q' \varepsilon_b'$$

der Theil der electromotorischen Kraft, welcher von dem innerhalb des Metalles *b* auftretenden Thomson'schen Phänomen herrührt.

Ferner ist sichtlich:

$$T''.(\eta_b'' - \eta_a'') = \text{Fläche } \varepsilon_b'' Q'' P'' \varepsilon_a''$$

der Theil der electromotorischen Kraft, welche in der Wärmeabsorption ihre Ursache hat, die an der auf die Temperatur T'' erhitzten Löthstelle stattfindet, entspricht also dem an der heissen Löthstelle auftretenden Phänomen.

Analog ist:

$$T'.(\eta_a' - \eta_b') = \text{Fläche } \varepsilon_a' P' Q' \varepsilon_b'$$

und ist der Theil der electromotorischen Kraft, welcher der Peltier'schen Wärmeentwickelung an der kalten Löthstelle entspricht.

Wir haben nur nöthig hinzuzufügen, dass diese geometrischen Beziehungen und ihre physikalische Bedeutung auch erhalten bleiben, wenn die Curven, welche den Metallen a und b entsprechen, nicht Gerade, sondern Curven sind. Versuche von Tait haben gezeigt, dass bei Eisen und Nickel erhebliche Abweichungen von der Geraden stattfinden. Bei Combinationen mit diesen Metallen würde also die Avenarius'sche Gleichung, welche einer Parabel entspricht, deren Scheitel im neutralen Punkte liegt, und welche zu einer durch diesen Punkt gezogenen Ordinate symmetrisch liegt, nicht mehr ausreichen. Es müssen dann noch Glieder höherer Ordnung hinzugefügt werden.

Gewöhnlich deutet man dies dahin, dass solche Metalle bei den Temperaturen, bei welchen derartige Abweichungen von der Geraden eintreten, wesentlich andere Molecularstructur annehmen, also gewissermaassen in andere allotrope Modificationen übergehen [1]).

Bei Thermoelementen, welche aus solchen Metallen bestehen, für welche die Curve

$$\varepsilon = \varphi(T)$$

von der Geraden abweicht, können alsdann auch mehrere neutrale Punkte auftreten.

Erhitzt man bei einem solchen Thermoelemente die eine Löthstelle auf den einen, die andere auf einen zweiten neutralen Punkt, so haben wir alsdann einen thermoelectrischen Strom, der lediglich von dem längs beider Drähte stattfindenden Thomson'schen Phänomen herrührt, da alsdann an keiner Löthstelle eine Wärmeentwickelung oder -Absorption durch das Peltier'sche Phänomen stattfinden kann [2]).

---

[1]) Beobachtungen an Eisen von Gore (Phil. Mag. 4. Serie, Bd. 37, S. 59) und Barett (Phil. Mag. 4. Serie, Bd. 26, S. 472) deuten in der That darauf hin. Weissglühendes Eisen zieht sich beim Abkühlen bis zur Kirschrothgluth zusammen, dehnt sich jedoch dann unter Wärmeentwickelung vorübergehend aus, ehe es bei weiterer Abkühlung wieder regelmässig sein Volumen verringert.

[2]) Man vergleiche Tait, die Thermoelectricität, Pogg. Ann. Bd. 152, S. 443, 1873) und Proceed. of the Roy. Soc. of Edinburgh Bd. 7, S. 773.

15. Experimentelle Bestätigungen der erweiterten Theorie.

Das Diagramm Fig. 66, welches unseren Betrachtungen zu Grunde liegt, zeigt sofort, dass wenn man $T'' = \mathfrak{T}$ wählt, alsdann das Flächenstück $\varepsilon_b'' Q'' P'' \varepsilon_a''$ gleich Null wird. Dieses Flächenstück aber bedeutete den Antheil der electromotorischen Kraft, welcher von dem an der heissen Löthstelle stattfindenden Peltier'schen Phänomen herrührt. Dieses Flächenstück kann nur dann Null werden, wenn das an der heissen Löthstelle auftretende Phänomen verschwindet. Wir werden somit durch Betrachtung des Diagramms zu dem Schlusse geführt: Giebt man einer Löthstelle die Temperatur des neutralen Punktes, so findet an dieser Löthstelle weder eine Wärmeabsorption noch eine Wärmeentwickelung statt.

Auch die von uns aufgestellten Gleichungen führen zu demselben Resultate. Wir erhielten nämlich (Gleichung 60, S. 764) für die electromotorische Kraft den Ausdruck:

$$F = \int_{T'}^{T''} (\eta_b - \eta_a) . d T.$$

Differentiirt man diese Gleichung nach T, so erhält man:

$$\frac{d F}{d T} = \eta_b - \eta_a.$$

Nimmt man nun für T'' die Temperatur des neutralen Punktes, also die Temperatur, bei welcher für ein constantes T' das Maximum der electromotorischen Kraft stattfindet, so muss der erste Differentialquotient $\frac{dF}{dT''}$ bei dieser Temperatur verschwinden, mithin:

$$\eta_b'' - \eta_a'' = 0$$

sein.

Die Differenz des Potentialniveaus an einer Löthstelle war nun allgemein (siehe Gleichung 57, S. 762) gleich $T \cdot \frac{d F}{d T}$, mithin ist auch diese Potentialdifferenz an der Löthstelle für die Temperatur $T'' = \mathfrak{T}$ des Maximums der electromotorischen Kraft gleich Null. Findet aber bei der Temperatur $\mathfrak{T}$ an der Löthstelle keine Differenz des Potentialniveaus statt, so kann dort auch das Peltier'sche Phänomen der Production oder Consumption von Wärme nicht stattfinden.

Budde[1]) verfuhr, um dies Resultat zu prüfen, nach folgendem

[1]) E. Budde, Thermoelectrische Studien, Pogg. Ann. Bd. 153, S. 343 bis S. 372 (1874). Die Beschreibung der Versuche findet sich a. a. O. S. 362 u. s. f.

Gedankengange. Ein Eisendraht $c_1 c_2$ war zwischen zwei Kupferdrähte $c_1 v$ und $c_2 w$ gelöthet. Die Enden v und w wurden durch eine selbstthätige Foucault'sche Wippe abwechselnd einerseits mit den Poldrähten p und n einer galvanischen Batterie und anderseits mit den Enden des Leitungsdrahtes eines Galvanometers in Contact gebracht.

Die Partie, welche die Löthstellen enthielt, wurde in einem Heizapparate mehr und mehr erhitzt. Stellte man die Verbindung mit der Batterie her, so wurde durch den Strom an der einen Löthstelle, sagen wir z. B. an c_1, eine Temperaturerhöhung $\triangle$, und an c_2 eine Temperaturerniedrigung um $\triangle$ hervorgebracht. Verbindet man nun unmittelbar darauf w und v mit dem Galvanometer, so wirkt auf dasselbe ein Kupfereisenthermoelement, dessen eine Löthstelle die Temperatur $T + \triangle$, dessen andere die Temperatur $T - \triangle$ hat. Bei der Temperatur $\mathfrak{T}$ des Maximums der electromotorischen Kraft konnte nun der Strom weder an c_1 noch c_2 Wärmeerscheinungen hervorbringen, demnach musste bei dieser das Galvanometer, wenn es mit v und w verbunden war, keinen Strom geben. Erhitzte man jedoch die heisse Löthstelle über die Temperatur $\mathfrak{T}$ des neutralen Punktes hinaus, so musste das Peltier'sche Phänomen wieder auftreten, und an den Löthstellen mussten sich wieder Temperaturunterschiede zeigen.

Der Versuch selbst wurde nun auf die Weise ausgeführt, dass zwischen zwei Kupferdrähte 11 Eisen- und 10 Kupferdrahtstücke von 5 cm Länge abwechselnd eingelöthet wurden, so dass man je 11 wirksame Löthstellen c_1 und ebenso viele Löthstellen c_2 erhielt. Dieser aus beiden Metallen zusammengesetzte Theil des Leiters wurde in eine Spirale zusammengewickelt und in einem Luftbade erhitzt.

Die Unterbrechung des Stromes und Verbindung des Thermoelementes mit dem Galvanometer wurde durch die Foucault'sche Wippe automatisch bewerkstelligt. Die langsam bewegliche Galvanometernadel nahm in Folge der nur kurze Zeit dauernden, aber rasch sich folgenden Thermoströme eine für jede Temperatur des Thermoelementes ziemlich stationäre Stellung ein.

Da bei der angewendeten Heizvorrichtung die Temperatur der sämmtlichen gleichartigen Löthstellen nicht ganz genau gleich war, so erreichten nie alle Löthstellen gleichzeitig die Temperatur des Strommaximums, und infolge davon erreichte der Ausschlag am Galvanometer zwar ein Minimum, wurde aber nicht absolut Null. Jenseits dieses Punktes zeigten sich wieder am Galvanometer Thermoströme von zunehmender Intensität, ein Beweis dafür, dass jenseits des Maximums der electromotorischen Kraft auch das Peltier'sche Phänomen sich an den Löthstellen wieder merklich machte.

Budde fand im Mittel nachstehend reducirte Ausschläge am Galvanometer, welche als Maass der vom Strom an entgegengesetzten Löthstellen producirten und consumirten Wärmemengen dienen können:

Temperatur beider Löthstellen	2 △ in Galvanometerausschlägen
24°	24,5
138°	9,5
200°	3,5
240°	0,5
270°	5,0
300°	7,0
350°	14,0

Soweit die nicht unerheblichen Versuchsschwierigkeiten dies gestatten, darf man daher wohl dieses Resultat Budde's als eine unzweifelhafte experimentelle Bestätigung der theoretischen Folgerung ansehen, dass an einer Löthstelle, welche auf die Temperatur $\mathfrak{T}$ des neutralen Punktes erhitzt ist, keine Peltier'sche Wirkung stattfindet. Budde findet den neutralen Punkt beim Kupfereisenelemente ungefähr bei 245°, Gaugain[1]) bei 236°, Avenarius bei 276°. Diese grossen Differenzen werden jedoch bei der individuellen Verschiedenheit der Beschaffenheit der Eisendrähte und Kupferdrähte kaum überraschen.

Auf etwas anderem Wege haben auch Naccari und Bellati[2]) dieselbe Consequenz der Theorie experimentell bestätigt.

Dieselben maassen in Calorimetern die Grösse der Wärmemengen, welche durch das Peltier'sche Phänomen an der einen Löthstelle eines Kupferwismuththermoelementes absorbirt und an der anderen entwickelt wurden, wenn ein Strom von der Intensität Eins durch beide Löthstellen hindurchging. Die Grösse dieser Wärmemengen wurde aus den Temperaturunterschieden und den Wasserwerthen der Calorimeter bestimmt. Die Temperaturunterschiede der Calorimeter aber wurden mit Hilfe eines Eisenneusilberthermoelementes gemessen, welches mit einem Thermometer sorgfältig verglichen worden war.

Auf diese Weise fand sich für das Peltier'sche Phänomen $\pi(T)$ als Function der Temperatur die Formel:

$$\pi(T) = 0{,}02022 + 8{,}0908 . 10^{-5} . (T - 18) - 0{,}01888\,(T - 18)^2.$$

Hiernach wird:

$$\pi(T) = 0 \text{ für } T = \mathfrak{T} = 896{,}4.$$

Für die electromotorische Kraft F des Kupferwismuthelementes aber fanden sie:

$$F = 0{,}12309 . 10^{-5} . (T' - T'') . \left\{877{,}8 - \frac{T' + T''}{2}\right\}.$$

1) Gaugain, Ann. de chim. et de phys. 3. Serie Bd. 65, S. 62.

2) Naccari und Bellati, Atti del Instit. Veneto, 5. Serie, Bd. 4, S. 1, auch: Beiblätter Bd. 2, S. 638.

Aus dieser Formel findet man auf ganz anderem Wege $\mathfrak{T} = 877{,}8$, einen Werth, der sehr gut mit 896,4 übereinstimmt. Man erkennt also, dass das Peltier'sche Phänomen an einer Löthstelle verschwindet, deren Temperatur gleich der des neutralen Punktes ist.

16. Erklärung des Thomson'schen Phänomens.

Anstatt mit Thomson eine neue Eigenschaft der die Electricität leitenden Substanzen: einen Transport von Wärme durch den Strom anzunehmen, kann man auch im Anschluss an die einfachere von Clausius angebahnte Auffassung, in Uebereinstimmung mit Budde und Hoorweg die Ursache der von Becquerel und Magnus beobachteten Erscheinungen und des Thomson'schen Phänomens in der durch Temperaturverschiedenheiten hervorgebrachten Heterogeneität suchen. Man ist berechtigt zu behaupten, dass durch die Erwärmung einer Substanz die Structur derselben sich ändert. Diese Structurverschiedenheit bedingt eine gewisse Heterogeneität der sonst gleichartigen Theile, und diese Heterogeneität äussert sich durch das Auftreten thermoelectrischer Ströme.

Will man den Vorgang ganz äusserlich auffassen, so kann man sagen, dass diese Heterogeneität darin ihre Ursache habe, dass benachbarte Theile des Leiters eine verschieden starke Volumenänderung erfahren, da sie verschiedene Temperatur haben. Diese verschiedenartige Ausdehnung aber bewirkt eine Spannung. Stärker gedehnte oder gepresste Stücke desselben Metalles aber geben bekanntlich thermoelectrische Ströme gegen minder gedehnte oder minder gepresste.

Locale Erwärmung und zur Erwärmungsstelle symmetrische Abkühlung eines homogenen Drahtes kann keinen Strom liefern, da die Structurverschiedenheiten zu beiden Seiten der Erwärmung in derselben Aufeinanderfolge entstehen und daher Thermoströme erzeugen, die sich gegenseitig aufheben. Wenn dagegen ein Strom hindurchfliesst, so muss eine der Peltier'schen Erscheinung analoge eintreten, die eine Seite muss etwas stärker erwärmt werden, als die andere; genau so, wie die auf gleicher Temperatur befindlichen beiden Löthstellen einer Thermosäule verschiedene Temperaturen annehmen, wenn ein galvanischer Strom durch dieselbe hindurch geleitet wird. Es repräsentirt dann aber jeder Querschnitt mit seinem Nachbarquerschnitt, der eine andere Temperatur besitzt, die Löthstelle eines Thermoelementes. Es treten daher zwischen benachbarten Querschnitten electromotorische Kräfte und Peltier'sche Wärmeerscheinungen auf, wenn die Temperatur des Drahtes an verschiedenen Stellen verschieden hoch ist. Diese Auffassung, nach welcher man das Thomson'sche Phänomen als eine unendlich häufige Wiederholung des Peltier'schen Wärmeprocesses zwischen unendlich benachbarten Querschnitten betrachtet, erklärt dann ebensogut auch die von E. Becquerel,

Magnus und neuerdings von Le Roux beobachtete Thatsache, dass in manchen Drähten thermoelectrische Ströme entstehen, wenn sie einseitig neben einem geschlungenen Knoten oder einer merklichen Querschnittsveränderung erwärmt werden, die einen symmetrischen Abfall der Temperaturcurve unmöglich machen und die Homogeneität der Substanz geändert haben.

Auch die von Cumming zuerst beobachtete und späterhin allseitig constatirte Thatsache, dass die electromotorische Kraft eines Thermoelementes mit wachsender Temperatur bei constanter Temperaturdifferenz der Löthstellen in ziemlich verwickelter Weise sich ändert, lässt sich von diesem Gesichtspunkte aus leicht erklären.

Als Ursache des thermoelectrischen Stromes hat man die Störungen der Molecularbewegungen anzusehen, welche an den Berührungsstellen heterogener Substanzen auftreten. An Stelle der Verluste an kinetischer (calorischer) Energie der sich in ihren Bewegungen störenden Molecüle treten äquivalente Mengen electrischer Energie auf. Dass diese Verschiedenheit der Molecularbewegung bei verschiedenen Temperaturen auch dadurch geändert werden kann, dass die Substanzen ihre Beschaffenheit mit der Temperatur ändern, ist wohl verständlich.

IV.

ANWENDUNGEN
DER
MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE
AUF
PROBLEME DER METEOROLOGIE UND ASTRONOMIE.

A. Der indifferente Gleichgewichtszustand der Atmosphäre.

1. Der indifferente Gleichgewichtszustand einer Atmosphäre, die aus trockener Luft besteht.

In der Atmosphäre besteht der indifferente Gleichgewichtszustand[1]) dann, wenn die Temperaturabnahme nach der Höhe genau nach dem Gesetze stattfindet, nach welchem die Temperatur einer aufsteigenden Luftmasse abnehmen würde, welcher beim Aufsteigen weder Wärme zugeführt noch entzogen wird.

Der Gleichgewichtszustand in der Atmosphäre ist labil, wenn die Temperatur mit der Höhe rascher abnimmt, er ist stabil, wenn die Abnahme langsamer stattfindet, als beim indifferenten Gleichgewichtszustande. Die Stabilität des Gleichgewichtszustandes der Atmosphäre hängt nämlich ausser von ihrer Beschaffenheit (ob trocken oder feucht), hauptsächlich von dem Gesetze ab, nach welchem sich die Temperatur mit der Höhe ändert.

---

[1]) Auf diesen Zustand der Atmosphäre hat zuerst W. Thomson, später ausführlicher Reye hingewiesen; Letzterer in seiner wichtigen Schrift: Die Wirbelstürme, Tornados und Wettersäulen, Hannover 1872. Weiter theoretisch verfolgt wurden diese Ideen neuerdings von A. Ritter: Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie auf kosmologische Probleme, Hannover 1879. Auch vergleiche man die äusserst werthvolle Abhandlung von Hann: Oesterreichische Zeitschrift für Meteorologie, Bd. IX (1874), S. 195: Die Gesetze der Temperaturänderungen in aufsteigenden Luftströmungen. Eine sehr präcise und elegante mathematische Darstellung der hier in Betracht kommenden Verhältnisse findet man auch in der klassischen Arbeit von Mohn und Guldberg: Études sur les mouvements de l'atmosphère. Christiania (Universitätsprogramm) 1876 und 1880.

Ertheilt man einer Luftmenge eine kleine Geschwindigkeit vertical nach oben oder vertical nach unten, so kann die Temperatur dieser Luftmenge sich in Folge ihrer Bewegung rascher oder langsamer ändern, als die Temperatur der umgebenden Atmosphäre. Wenn die Temperatur einer aufsteigenden Luftmenge rascher abnimmt, als die Temperatur der umgebenden Atmosphäre, so wird die aufsteigende Luftmenge ein grösseres specifisches Gewicht bekommen, als die umgebende Luft, und sie wird deshalb wieder nieder sinken, wenn die ertheilte verticale Anfangsgeschwindigkeit consumirt ist. Ein derartiger Gleichgewichtszustand ist demnach ein stabiler. Nimmt die Temperatur eines aufsteigenden Lufttheilchens langsamer ab, als die Temperatur der Umgebung, so erlangt das Luftpartikelchen ein geringeres specifisches Gewicht, als die umgebende Luft, und es wird seine aufsteigende Bewegung daher mit zunehmender Geschwindigkeit fortsetzen; es würde durch den geringsten Anstoss ein aufsteigender Luftstrom entstehen, das Gleichgewicht der Atmosphäre ist dann labil. Ertheilt man einer Luftmenge eine absteigende Geschwindigkeit, so findet man in gleicher Weise, dass das Gleichgewicht stabil ist, wenn die Temperatur der niedersinkenden Luftmenge rascher zunimmt, als die der umgebenden Luft und ebenso, dass das Gleichgewicht labil ist, wenn die Temperatur des sinkenden Lufttheilchens langsamer wächst, als die der umgebenden Atmosphäre. Die Atmosphäre ist somit stabil für einen aufsteigenden Luftstrom, wenn sie labil für einen absteigenden ist, und umgekehrt.

Das Gesetz der Temperaturabnahme kann für den Fall des indifferenten Gleichgewichts der Atmosphäre leicht mit Hülfe der Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie aufgefunden werden. Wir ermitteln dasselbe zunächst unter den Voraussetzungen, dass wir es mit einer Atmosphäre von trockener Luft zu thun haben, und dass trockene Luft der Zustandsgleichung eines idealen Gases:

$$\frac{p \cdot v}{T} = R \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

bei allen vorkommenden Drücken und Temperaturen streng folge.

Bezeichnet nun p den Druck, v das specifische Volumen, T die absolute Temperatur in der Höhe x über der Meeresoberfläche, so sind $p + dp$, $v + dv$, $T + dT$ die entsprechenden Grössen in der Höhe $x + dx$. Alsdann ist die Druckänderung dp negativ und zwar gleich dem Gewichte des Luftvolumens, dessen Basis die Flächeneinheit und dessen Höhe dx ist. Man erhält somit, unter Vernachlässigung der unendlich kleinen Grössen höherer Ordnung:

$$dp = -\frac{1}{v} \cdot dx, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

weil $\frac{1}{v}$ das Gewicht der Volumeneinheit Luft in der Höhe x ist.

Erhebt man 1 kg Luft von der Höhe x auf die Höhe $x + dx$, so geht das Volumen dieser Luftmenge von v in $v + dv$ über. Hierbei wird eine Arbeitsmenge $v \, . \, dp$ geleistet, welche der Wärmemenge $\frac{1}{J} \cdot v \cdot dp$ äquivalent ist. Diese Wärmemenge müsste von aussen der Luftmenge zugeführt werden, wenn die Temperatur der Luft bei diesem Processe ungeändert gleich T bleiben sollte. Erwärmt man nunmehr, ohne das Volumen des Gases sich ändern zu lassen, dasselbe in der Höhe $x + dx$ um dT, so ist dazu die Wärmemenge $c_v \, . \, dT$ erforderlich.

Im Ganzen müsste also, damit in der Höhe $x + dx$ das Kilogramm Luft das Volumen $v + dv$ und die Temperatur $T + dT$ habe, eine Wärmemenge dQ:

$$dQ = \frac{1}{J} \cdot p \cdot dv + c_v \cdot dT \cdot \quad \cdots\cdots \quad 3)$$

zugeführt werden.

Die zur Hebung des Luftgewichtes um die Höhe dx erforderliche Arbeit ist Null, da im vorausgesetzten Gleichgewichtszustande der Atmosphäre das Gewicht der Luft durch einen genau gleich grossen Auftrieb aufgehoben wird.

Im indifferenten Gleichgewichtszustande soll nun die obengenannte Wärmemenge dQ gleich Null sein, die Zustandsänderung der Luft nach der Höhe soll längs einer adiabatischen Curve erfolgen. Dies führt zu der Gleichung:

$$p \, . \, dv = - J \, . \, c_v \, . \, dT.$$

Addirt man hierzu die Gleichung 2) in der Form:

$$v \, . \, dp = - dx,$$

so erhält man:

$$p \, . \, dv + v \, . \, dp = - dx - J \, . \, c_v \, . \, dT$$

oder:

$$d(v \, . \, p) = - dx - J \, . \, c_v \, . \, dT.$$

Nun ist aber nach der Zustandsgleichung vollkommener Gase (Gleichung 1):

$$d(v \, . \, p) = R \, . \, dT,$$

so dass man schliesslich erhält:

$$R \, . \, dT = - dx - J \, . \, c_v \, . \, dT.$$

Trennt man die Veränderlichen und berücksichtigt, dass (Bd. 1, III, A. 2, S. 236, Gleichung 6):

$$R = J \, . \, (c_p - c_v)$$

ist, so ergiebt sich:

$$J \, . \, c_p \, . \, dT = - dx$$

oder:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{1}{J \cdot c_p} \text{[1]} \quad \dots \dots \dots \dots \quad 4)$$

Integrirt man und setzt die Temperatur an der Erdoberfläche, d. h. in der Höhe $x = 0$ gleich T_0, so findet man für die Temperatur in der Höhe x den Ausdruck:

$$T = T_0 - \frac{1}{J \cdot c_p} \cdot x \quad \dots \dots \dots \dots \quad 5)$$

Eliminirt man x statt p, so kommt man auf die **Thomson**'sche Gleichung [2]):

$$T = T_0 \cdot \left(1 - \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \cdot \frac{\delta_0}{p_0} \cdot x\right),$$

worin T_0, δ_0, p_0 die Werthe der absoluten Temperatur, der Dichte und des Druckes der Luft in der Höhe x_0 sind, und $\varkappa$ den Quotienten der specifischen Wärme bezeichnet.

Eliminirt man in der Gleichung 2) v mit Hilfe der Formel:

$$v = \frac{R \cdot T}{p},$$

so erhält man:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dx}{R \cdot T}.$$

Substituirt man hierin für T den Ausdruck, durch den wir auf Gleichung 5) geführt wurden, so findet man:

$$\frac{dp}{p} = \frac{J \cdot c_p}{R} \cdot \frac{dT}{T}$$

und hieraus durch Integration:

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{J \cdot c_p}{R}} \quad \dots \dots \dots \dots \quad 6)$$

oder

$$\frac{p}{p_0} = \left(1 - \frac{1}{J \cdot c_p \cdot T_0} \cdot x\right)^{\frac{J \cdot c_p}{R}} \quad \dots \dots \dots \quad 7)$$

Hierin bezeichnet p den Druck in der Höhe x, p_0 den Druck an der Erdoberfläche.

Der Exponent ist seinem numerischen Werthe nach:

$$\frac{J \cdot c_p}{R} = 3{,}44.$$

---

[1]) Dieselbe Formel, etwas anders abgeleitet, giebt **Mendeleeff** in dem Aufsatze: Sur la température des couches élévées de l'atmosphère. Compt. rend. Bd. 81, S. 1094. Die dort entwickelte Formel lautet:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \cdot \frac{1}{R} = -0{,}00984.$$

[2]) W. **Thomson**, On the convective Equilibrium of temperature in the Atmosphere. Mem. of the Phil. Soc. of Manchester. III. Ser., Bd. II, S. 126.

2. Folgerungen, die sich aus den Formeln für den indifferenten Gleichgewichtszustand ergeben.

Die Formel 5) gestattet einige bemerkenswerthe Schlüsse. Zunächst sieht man, dass die Temperaturabnahme der Höhe proportional ist. Die Temperatur nimmt im indifferenten Gleichgewichtszustande mit der Höhe gleichförmig ab. Ferner ist beachtenswerth, dass $T = 0$ werden würde, d. h. dass die Temperatur des absoluten Nullpunktes für einen Werth von x stattfinden würde, welcher der Gleichung:

$$0 = T_0 - \frac{1}{J \cdot c_p} \cdot x$$

genügt. Nimmt man die Temperatur an der Erdoberfläche gleich 10° C., also $T_0 = 283$ an, so findet man diesen besonderen Werth von x, den wir mit H bezeichnen wollen:

$$H = 283 \,.\, J \,.\, c_p = 28564\, m.$$

Dies würde ungefähr die Höhe der Erdatmosphäre sein, wenn dieselbe aus trockener Luft bestände, wenn die Temperatur des Weltraumes die des absoluten Nullpunktes wäre, und die Luft bis zum absoluten Nullpunkte dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase folgte[1]).

Wahrscheinlich ist jedoch keine dieser Voraussetzungen auch nur angenähert erfüllt, ausgenommen vielleicht die zweite. Insbesondere wissen wir gar nicht, nach welchen Gesetzen Druck und Volumen von Sauerstoff und Stickstoff bei sehr niedrigen Temperaturen zusammenhängen, und wie man sich den Aggregatzustand dieser Gase in der Nähe des absoluten Nullpunktes vorstellen soll.

Man darf daher nicht überrascht sein, dass dieses Rechnungsresultat mit bekannten Thatsachen durchaus nicht vereinbar ist. Noch in einer Höhe von 200 km besitzt z. B. die Atmosphäre eine solche Dichte, dass sie die Bewegung der sich mit planetarischen Geschwindigkeiten bewegenden Meteorite merklich beeinflusst[2]). Nicht selten beginnen Sternschnuppen schon in beträchtlich grösserer Entfernung von der Erdoberfläche durch ihr Leuchten sichtbar zu werden. Als einzige zutreffende Erklärung dieser Licht- und Wärmeentwickelung gilt zur Zeit die Annahme, dass die Verluste an kinetischer Energie, welche diese Himmelskörper durch Reibung an der Erdatmosphäre erfahren, die Ursache dieser Wärme- und Lichtentwickelung seien.

---

[1]) Berücksichtigt man die Abnahme der Schwere mit der Höhe, so ist man überhaupt nicht mehr im Stande, einen bestimmten Abstand vom Erdmittelpunkt anzugeben, in welchem das Luftmeer aufhört.

[2]) Man vergleiche Schiaparelli: Entwurf einer astronomischen Theorie der Sternschnuppen. Deutsch von G. v. Boguslawski. S. 4.

In einer aus trockener atmosphärischer Luft bestehenden, im indifferenten Gleichgewichte befindlichen Atmosphäre würde für je 100 m Höhe die Temperatur um

$$\frac{1}{J \cdot c_p} \cdot 100 = 0{,}99^0\,\mathrm{C}. \qquad 8)$$

abnehmen [1]).

Eine in einem aufsteigenden oder herabsinkenden Strome befindliche trockne Luftmenge würde für je 100 m Erhebung oder Senkung sich um nahezu 1° C. abkühlen resp. erwärmen, welches auch der Anfangszustand dieser Luftmenge gewesen sein mag.

3. Gleichgewichtszustand, wenn die Luft nicht mit Wasserdampf gesättigt ist.

Wenn es möglich wäre, den Gleichgewichtszustand einer aus feuchter Luft bestehenden Atmosphäre genauer mathematisch festzustellen, so müsste man damit jedenfalls wenigstens für den mittleren Zustand unterer Schichten der Atmosphäre der Wahrheit erheblich näher kommen, als durch die Gleichungen des vorhergehenden Paragraphen.

Leider ist eine allgemeine Behandlung der Frage deshalb unmöglich, weil der Wassergehalt der Luft in verschiedenen Höhen und zu verschiedenen Zeiten nach Beschaffenheit und Quantität ausserordentlich verschieden ist. Bald enthält die Luft ungesättigten Wasserdampf, ist also relativ trocken; bald ist die Luft mit Wasserdampf nahezu oder ganz gesättigt; zu anderer Zeit ist sie nicht nur gesättigt, sondern trägt nicht unbeträchtliche Mengen von flüssigem Wasser in der Form feiner Nebelbläschen mit sich herum. Bald enthält die Luft als Regen niederfallende Wassertropfen, zu anderen Zeiten feine Schneekrystalle oder dicke Schneeflocken. Am einfachsten gestalten sich die Verhältnisse im ersten Falle, wenn die Luft nur sehr wenig Wasserdampf enthält, wenn die Luft nicht mit Wasserdampf gesättigt ist. Alsdann verhält sich die feuchte Luft so lange nicht wesentlich anders als trockne Luft, bis die Temperatur derselben so niedrig geworden ist, dass eine Condensation eintreten würde.

Nimmt man z. B. an, dass in einem Kilogramm Luft q Kilogramm Wasser als Dampf enthalten sind und an dem gegebenen Punkte der Atmosphäre q sehr viel kleiner als das Gewicht ist, welches bei dem gegebenen Zustande zur Sättigung der Luft mit Wasserdampf genügen würde, so ist die specifische Wärme der feuchten Luft (bei constantem Drucke) C_p:

$$C_p = c_p \cdot (1 - q) + \gamma_p \cdot q = c_p + (\gamma_p - c_p) \cdot q \qquad 9)$$

[1]) Man vergleiche Reye: Wirbelstürme etc., S. 224.

wenn c_p die specifische Wärme der trockenen Luft, γ_p die des ungesättigten Wasserdampfes bedeutet.

q ist stets ein sehr kleiner echter Bruch [1]).

Das Gewicht M der trockenen Luft, welche bei dem Barometerstande p, der Temperatur T und bei einer Dunstspannung f in einem Kubikmeter feuchter Luft enthalten ist, beträgt (weil $v = 1$):

$$M = \frac{p - f}{R \,.\, T}$$

und das Gewicht m des in dem Kubikmeter feuchter Luft enthaltenen Wasserdampfes beträgt:

$$m = \frac{f}{R' \,.\, T}.$$

Somit ist $M + m$ das Gewicht von einem Kubikmeter feuchter Luft, welche m Kilogramm Wasserdampf enthält. Ein Kilogramm Luft enthält somit $\frac{m}{m + M} = q$ Kilogramm Wasserdampf, wenn die Dunstspannung unter den angegebenen Verhältnissen f beträgt. Hiernach ist:

$$q = \frac{m}{M + m} = \frac{\frac{f}{R' \,.\, T}}{\frac{p - f}{R \,.\, T} + \frac{f}{R' \,.\, T}}$$

Berücksichtigt man, dass, insoweit man ungesättigten Wasserdampf als ein vollkommenes Gas ansehen darf, für Luft $R = \alpha \,.\, p_0 \,.\, v_0$, für Wasserdampf $R' = \alpha \,.\, p_0 \,.\, v'_0$ ist, so folgt:

$$\frac{R'}{R} = \frac{v'_0}{v_0} = \frac{s_0}{\sigma} = \frac{1}{0{,}623};$$

somit ergiebt sich, dass $\frac{R'}{R}$ gleich dem reciproken Verhältniss der Gasdichten ist. Man erhält demnach:

$$q = \frac{0{,}623 \,.\, f}{p - f + 0{,}623 \,.\, f} = \frac{0{,}623 \,.\, f}{p - 0{,}377 \,.\, f} \text{ [2]) } \quad \ldots \quad 10)$$

und

$$\frac{f}{p} = \frac{q}{0{,}623 + 0{,}377 \,.\, q} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 11)$$

---

[1]) Man sehe die Tabelle für q auf S. 785.

[2]) Näherungsweise kann man setzen:

$$q = \frac{5 \,.\, f}{8 \,.\, p - 3 \,.\, f}$$

oder auch, da $3f$ immer im Vergleich zu $8p$ sehr klein ist:

$$q = \frac{5}{8} \,.\, \frac{f}{p}.$$

Setzt man in der Gleichung 5) für c_p nunmehr C_p, so erhält man:

$$T = T_0 - \frac{1}{J \,.\, C_p} \cdot x \quad \text{. . . . .} \quad 12)$$

oder:

$$\frac{dT}{dx} = - \frac{1}{J \,.\, C_p} \quad \text{. . . . .} \quad 13)$$

Bei Einführung sämmtlicher numerischen Werthe ergeben sich für C_p Werthe, welche selbst bei ziemlich hohen relativen Feuchtigkeitsgehalten so wenig von c_p, der specifischen Wärme trockener Luft, abweichen, dass sich der Coefficient für die Temperaturabnahme mit der Höhe nur unmerklich ändert. Ist z. B. die Temperatur an der Erdoberfläche 30^0, also $T = 303^0$, $p = 760$ mm, der Dunstdruck $f = 19$ mm, was einem relativen Feuchtigkeitsgehalte von ungefähr 60 Proc. entspricht, so ist [1]):

$$q = 0{,}0156,\ C_p = 0{,}241 \text{ und } \frac{dT}{dx} = -\,0{,}00975$$

statt — 0,0990, was wir Gleichung 8) für vollständig trockne Luft gefunden hatten. Freilich ist diese Formel nur auf einen kleinen Theil der Atmosphäre anwendbar, denn schon in geringer Höhe (im vorliegenden Beispiele bei circa 900 m Erhebung) würde wegen des Sinkens der Temperatur der Luft der in ihr enthaltene Wasserdampf seinen Condensationspunkt erreicht haben, die aus höheren Regionen niedersinkenden Condensationsprodùcte würden aber alsdann den Gleichgewichtszustand der darunter liegenden Luftschichten stören. Für die Aenderung des Druckes erhalten wir im vorliegenden Falle durch das im §. 1 angewendete Verfahren in diesem Falle

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^m \quad \text{. . . . .} \quad 14)$$

Der Exponent m hat in diesem Falle den Werth:

$$m = \frac{J \,.\, C_p \,.\, \sigma}{R'} \cdot \frac{1 + q \,.\left(\frac{\gamma_p}{c_p} - 1\right)}{\sigma + (1 - \sigma) \,.\, q} \quad \text{. . . . .} \quad 15)$$

Nach Einsetzung der numerischen Werthe erhält man sehr angenähert:

$$m = 2{,}15 \cdot \frac{1 + 1{,}023 \,.\, q}{0{,}623 + 0{,}377 \,.\, q},$$

wofür mit genügender Annäherung:

$$m = \frac{3{,}44}{1 + 0{,}6 \,.\, q} \quad \text{. . . . .} \quad 16)$$

gesetzt werden kann.

---

[1]) Dieses Beispiel rührt von Hann her, Zeitschrift f. Meteorologie, Bd. 9 (1874), S. 324.

4. Gleichgewichtszustand einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre.

Denken wir uns nun, wir haben in der Höhe x 1 kg Luft vor uns, und zwar sei die Luft mit Wasserdampf vollkommen gesättigt, und es wird, während sich diese Luftmasse um dx erhebt, die kleine Dampfmenge dq condensirt. Durch diese Condensation wird die Wärmemenge $r \,.\, dq$ frei, wenn man mit r die latente Dampfwärme des Wassers bei der Temperatur T bezeichnet und voraussetzt, dass der Wasserdampf als flüssiges Wasser condensirt wird.

Wird der Wasserdampf jedoch als Eis ausgeschieden, so wird die Wärmemenge $(r + L) \,.\, dq$ entbunden, wobei L die latente Schmelzwärme des Eises 79,25 bezeichnet. Denkt man sich den Wasserdampf als Eis ausgeschieden, so ist in den nachstehenden Formeln überall statt r die Klammer $(r + L)$ zu setzen. Soll wiederum bei einer Erhebung eines Kilogramms Luft um die Höhe dx weder Wärme von aussen zugeführt noch abgeführt werden, so erhält man diesmal:

$$0 = r \cdot dq + c_v \cdot dT + \frac{1}{J} \cdot p \cdot dv,$$

weil bei der Erhebung der Luftmenge um die Höhe dx die Wasserdampfmenge dq condensirt und die Wärmemenge $r \,.\, dq$ dadurch entbunden wird.

Mit Rücksicht auf die bekannte Relation:

$$J \,.\, (c_p - c_v) = R$$

kann man hierfür schreiben:

$$- r \cdot dq = C_p \cdot dT - \frac{R}{J} \cdot dT + \frac{1}{J} \cdot p \cdot dv.$$

Hierin ist für c_p wiederum C_p gebraucht, da es sich um die specifische Wärme feuchter Luft handelt.

Differenzirt man, um diesem Ausdruck eine etwas andere Gestalt zu geben, die Zustandsgleichung vollkommener Gase, so findet man:

$$p \,.\, dv + v \,.\, dp = R \,.\, dT,$$

somit:

$$\frac{1}{J} \cdot (p \cdot dv - R \cdot dT) = - \frac{1}{J} \cdot v \cdot dp.$$

Wenn man dies oben einsetzt, erhält man:

$$- r \cdot dq = C_p \cdot dT - \frac{1}{J} \cdot v \cdot dp.$$

Substituirt man hierin wieder die Gleichung 2), welche die Druckabnahme nach der Höhe darstellt:

$$v \, . \, dp = - \, dx,$$

so erhält man:

$$- \, r \cdot dq = C_p \cdot dT + \frac{1}{J} \cdot dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 17)$$

Nunmehr muss noch dq eliminirt werden. Zu diesem Zwecke wird der Ausdruck q (Gleichung 10, S. 783) logarithmirt und hierauf differenzirt. Dadurch findet man:

$$\frac{dq}{q} = \frac{df}{f} - \frac{dp}{p} + \frac{0{,}377 \cdot \left(\frac{df}{p} - f \cdot \frac{dp}{p^2}\right)}{1 - 0{,}377 \cdot \frac{f}{p}}$$

oder:

$$\frac{dq}{q} = \frac{\frac{df}{f} - \frac{dp}{p}}{1 - 0{,}377 \cdot \frac{f}{p}}.$$

Berücksichtigt man, dass nach 2):

$$\frac{dp}{p} = - \frac{1}{p \, . \, v} \cdot dx = - \frac{1}{R \, . \, T} \cdot dx$$

ist, so ergiebt sich:

$$dq = q \cdot \frac{\frac{df}{f} + \frac{1}{R \, . \, T} \cdot dx}{1 - 0{,}377 \cdot \frac{f}{p}}.$$

Wenn man dies in die Hauptgleichung 17) einführt und die Glieder mit dx auf die eine, die mit dT multiplicirten auf die andere Seite setzt, findet man:

$$dT \cdot \left\{ C_p \cdot \left(1 - 0{,}377 \cdot \frac{f}{p}\right) + r \cdot q \cdot \frac{1}{f} \cdot \frac{df}{dT} \right\}$$
$$= - \, dx \cdot \left\{ \frac{1}{J} \cdot \left(1 - 0{,}377 \cdot \frac{f}{p}\right) + \frac{r \, . \, q}{R \, . \, T} \right\}$$

$$\frac{dT}{dx} = - \frac{\frac{1 - 0{,}377 \cdot \frac{f}{p}}{J} + \frac{r \, . \, q}{R' \, . \, T}}{C_p \cdot \left(1 - 0{,}377 \cdot \frac{f}{p}\right) + r \cdot q \cdot \frac{1}{f} \cdot \frac{df}{dT}} \quad . \quad . \quad . \quad 18)$$

Hier ist R' für R gesetzt, weil die Formel für feuchte Luft und die Grösse R deshalb einen anderen, als den für trockene Luft giltigen Werth annimmt. Berücksichtigt man, dass alsdann:

$$R' = \frac{R}{1 - 0{,}377 \cdot \frac{f}{p}},$$

st, so erhält man schliesslich [1]):

$$\frac{dT}{dx} = - \frac{\left(\frac{1}{J} + \frac{r \,.\, q}{R \,.\, T}\right) \cdot \left(1 - 0{,}377 \cdot \frac{f}{p}\right)}{C_p \cdot \left(1 - 0{,}377 \cdot \frac{f}{p}\right) + r \cdot q \cdot \frac{1}{f} \cdot \frac{df}{dT}} \quad \ldots \quad 19)$$

Hierin ist:

$$q = \frac{0{,}623 \cdot \frac{f}{p}}{1 - 0{,}377 \cdot \frac{f}{p}}, \qquad r = 606{,}5 - 0{,}708 \,.\, (T - 274),$$

$$C_p = 0{,}2375 + 0{,}2430 \,.\, q$$

ınd zwar bedeutet p den Barometerstand, f den Druck gesättigten)ampfes bei T, und T die absolute Temperatur in der Höhe x. Die ırössen f und $\frac{1}{f} \cdot \frac{df}{dT}$ können aus den Spannkraftstafeln gefunden wer-.en und zwar ist (vergl. Bd. I, V, S. 588 u. s. f.):

bei $T - 274$	f	$\frac{1}{f} \cdot \frac{df}{dt}$
— 15° C.	1,40 mm	0,0799
— 10°	2,09	0,0770
— 5°	3,13	0,0742
0°	4,60	0,0715
+ 5°	6,53	0,0699
+ 10°	9,17	0,0664
+ 15°	12,70	0,0640
+ 20°	17,39	0,0617
+ 25°	23,55	0,0595
+ 30°	31,55	0,0574

1) Mit dem hier behandelten Problem hat sich zuerst W. Thomson in der Abndlung beschäftigt: On the convective equilibrium of temperature in the atmosphere; ɜm. of the Literary and Philos. Soc. of Manchester (1862) III. Ser., Bd. 2, S. 125 ; 131. Die von ihm abgeleitete Formel lautet in den von uns gewählten Bezeichngen:

$$\frac{dx}{dT} = - p \cdot \frac{J \cdot cv - J \cdot \frac{ds}{s} \cdot v}{p + J \,.\, r} - R,$$

Wird der Wasserdampf als Eis ausgeschieden, so ist statt r zu setzen $r + L$ oder:

$$r + L = 607 + 79{,}25 - 0{,}708 \,.\, (T - 274),$$
$$r + L = 686 - 0{,}708 \,.\, (T - 274).$$

Der Quotient $\frac{dT}{dx}$ giebt die Wärmeabnahme nach der Höhe in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre. Hann hat hieraus eine Tabelle berechnet, welche über die wichtigsten Fragen, die den praktischen Meteorologen interessiren, Auskunft giebt. Selbstverständlich ist von Null an abwärts darauf Rücksicht genommen, dass der Wasserdampf nicht als Wasser, sondern als Eis ausgeschieden wird.

Tabelle über die Grösse q.

q ist das Gewicht Wasserdampf (in Grammen), welches in 1 kg gesättigt feuchter Luft enthalten ist.

	-10^0	-5^0	0^0	5^0	10^0	15^0	20^0	25^0	30^0
p	$f = 2{,}09$	3,11	4,60	6,53	9,17	12,70	17,29	23,55	31,55
760	$q = 1{,}72$	$= 2{,}56$	$= 3{,}79$	$= 5{,}39$	$= 7{,}58$	$= 10{,}5$	$= 14{,}3$	$= 19{,}6$	$= 26{,}4$
700	1,87	2,78	4,12	5,85	8,23	11,4	15,6	21,3	28,7
600	2,18	3,25	4,81	6,83	9,61	13,3	18,2	24,9	—
500	2,62	3,90	5,77	8,20	11,5	16,0	21,9	—	—
400	3,27	4,87	7,22	10,3	14,5	20,1	—	—	—
300	4,37	6,50	9,64	13,7	19,3	—	—	—	—
200	6,56	9,78	—	—	—	—	—	—	—

---

worin v das specifische Volumen der feuchten Luft und s das specifische Volumen des gesättigten Dampfes bezeichnet.

Die oben mitgetheilte Formel ist in ihren wesentlichen Elementen zuerst von Peslin entwickelt worden. Man vergleiche dessen Abhandlung: Sur les mouvements généraux de l'atmosphère. Bull. hebd. de l'Assoc. scientif. de France. Bd. III, 1868. Die hier gegebene Ableitung folgt in der Hauptsache Hann. Man sehe dessen epochemachende Arbeit: Die Gesetze der Temperaturänderung in aufsteigenden Luftströmungen. Oesterr. Zeitschrift f. Meteorologie. Bd. IX (1874), S. 326. Gleichzeitig sind einige Correctionen berücksichtigt, welche L. Sohnke in derselben Zeitschrift Bd. XV, S. 41 bis 53 gegeben hat.

Hann's Tabelle[1]) über die Wärmeabnahme nach der Höhe in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre.

Seehöhe in Metern (bei 0°)	Anfänglicher Druck	Anfangstemperatur									
Meter	Mm	—10°	—5°	—0°	+0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
20	760	0,76	0,69	0,63	0,65	0,60	0,54	0,49	0,45	0,41	0,38
680	700	0,74	0,68	0,62	0,64	0,59	0,53	0,48	0,44	0,40	0,37
1910	600	0,71	0,65	0,58	0,60	0,55	0,49	0,44	0,40	0,37	—
3360	500	0,68	0,62	0,55	0,57	0,52	0,46	0,41	0,38	—	—
5150	400	0,63	0,57	0,50	0,52	0,47	0,42	0,38	—	—	—
7430	300	0,57	0,51	0,44	0,46	0,42	—	—	—	—	—
10670	200	0,49	0,43	0,38	0,40	—	—	—	—	—	—

5. Die Formeln von Guldberg und Mohn[2]) für den indifferenten Zustand der mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre.

In etwas anderer Weise haben die oben genannten Autoren mit grösserer mathematischer Strenge die vorliegenden Aufgaben behandelt. Dieselben betrachten zuerst ein Gemenge von der Beschaffenheit eines feuchten Nebels, welches aus 1 kg trockener Luft, $\mathfrak{z}$ kg Wasserdampf und y kg flüssigem Wasser besteht, und denken sich dieses um die Höhe dx gehoben, ohne dass Wärme zu- oder abgeführt wird.

Bezeichnet man die inneren Energien der Gewichtseinheiten Luft, Wasserdampf, flüssiges Wasser, der Reihe nach mit U', U'', U''', so ist die innere Energie U der ganzen Mischung:

$$U = U' + \mathfrak{z} . U'' + y . U''' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 20)$$

Die Summe $\mathfrak{z} + y$ bleibt constant, so lange nicht ein Theil des flüssigen Wassers als Regen ausfällt.

---

[1]) Diese Tabelle Hann's ist nach etwas vereinfachten Formeln berechnet. Die durch die Abkürzungen der Rechnungen entstandenen Abweichungen sind aber für praktische Anwendungen ohne Belang.

[2]) Études sur les mouvements de l'atmosphère. Christiania (Universitätsprogramm) 1876, S. 10. Der zweite Theil dieser für die theoretische Meteorologie grundlegenden Abhandlung erschien 1880.

Setzt man:

$$\mathfrak{z} + y = \xi,$$

so ist:

$$dU = dU' + \xi \,.\, dU''' + d(\mathfrak{z} \,.\, [U'' - U''']) \quad . \quad . \quad . \quad 21$$

Bezeichnen ferner v' und v'' die specifischen Volumina der trockenen Luft und des gesättigten Wasserdampfes und setzt man v''' das Volumen des Wassers gleich Null, so ist das Volumen V des Gemisches:

$$V = v' + \mathfrak{z} \,.\, v'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 22)$$

Man kann somit schreiben:

$$p \,.\, dV = (p - f) \,.\, dv' + f \,.\, d(\mathfrak{z} \,.\, v'').$$

Mit Rücksicht auf die früher von uns für U', U'' und U''' gegebenen Ausdrücke (vergl. Bd. I, B, S. 752 u. s. f.) kann man schreiben:

$$r = (U'' - U''') + \frac{1}{J} \cdot f \cdot v'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 23)$$

Ferner:

$$T \cdot d\left\{\frac{\mathfrak{z} \cdot r}{T}\right\} = d\left\{\mathfrak{z} \cdot [U'' - U''']\right\} + \frac{1}{J} \cdot f \cdot d(\mathfrak{z} \cdot v'') \cdot \quad . \quad . \quad 24)$$

$$c_p \,.\, dT = dU' + \frac{R}{J} \cdot dT \cdot \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 25)$$

$$c' \,.\, dT = dU''' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 26)$$

wenn c_p die specifische Wärme der trockenen Luft und c' die des flüssigen Wassers bezeichnet. Ferner ist nach dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase:

$$(p - f) \,.\, v' = R \,.\, T.$$

Diese Grössen setzt man in die Bedingungsgleichung ein, welche ausdrückt, dass die Zustandsänderung eine adiabatische sein soll; diese lautet:

$$0 = dU + \frac{1}{J} \cdot p \cdot dV \cdot \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 27)$$

Dann ergiebt sich:

$$0 = c_p \cdot dT + \xi \cdot c' \cdot dT + T \cdot d\left(\frac{\mathfrak{z} \cdot r}{T}\right) - \frac{R}{J} \cdot T \frac{d(p - f)}{p - f} \quad . \quad 28)$$

Bezeichnet man die Grössen, welche an der Erdoberfläche in der Höhe $x = 0$ stattfinden, durch angehängte Indices Null, so findet man durch Integration und Einsetzung der numerischen Werthe:

$$lognat \left(\frac{p_0 - f_0}{p - f}\right) = 3{,}44 \cdot \left[1 + 4{,}21\,\xi\right] \cdot lognat \frac{T_0}{T}$$
$$+ 6{,}29 \cdot \left\{\frac{\mathfrak{z}_0 \cdot r_0}{T_0} - \frac{\mathfrak{z} \cdot r}{T}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 29)$$

Hierin ist:

$$\mathfrak{z} = 0{,}623 \cdot \frac{f}{p - f} = \frac{q}{1 - q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 30)$$

Die Gleichung 1), welche die Abhängigkeit des Druckes von der Höhe ausdrückt, nimmt im vorliegenden Falle die Gestalt:

$$dp = -\frac{1+\xi}{V} \cdot dx$$

an. Verbindet man diese Gleichung mit 27) durch die Identität:

$$d(p \,.\, V) = p \,.\, dV + V \,.\, dp,$$

so erhält man:

$$0 = dU + \frac{1}{J} \cdot d(p \cdot V) + \frac{1}{J} \cdot (1 + \xi) \cdot dx \quad \ldots \quad 31)$$

Näherungsweise kann man aber bekanntlich

$$p \,.\, V = (p - f) \,.\, v' + f \,.\, \mathfrak{z} \,.\, v'' = R \,.\, T + \mathfrak{z} \,.\, f \,.\, v'' \quad . \quad 32)$$

einführen. Setzt man dies in die vorstehende Gleichung ein und berücksichtigt den im Vorhergehenden für dU entwickelten Werth, so ergiebt sich:

$$0 = (c_p + \xi \cdot c') \cdot dT + d(\mathfrak{z} \cdot r) + \frac{1}{J} \cdot (1 + \xi) \cdot dx \quad \cdot \quad 33)$$

oder:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{1}{J} \cdot \frac{1+\xi}{c_p + \xi \cdot c' + \frac{d(\mathfrak{z} \,.\, r)}{dT}} \quad \ldots \quad 34)$$

Wenn man jedoch die vorletzte Gleichung integrirt und die Integrationsconstante aus dem Anfangszustande bestimmt, ergiebt sich für die in der Höhe x stattfindende Temperatur T die Gleichung:

$$0 = (c_p + \xi \cdot c') \cdot (T - T_0) + \mathfrak{z} \cdot r - \mathfrak{z}_0 \cdot r_0 + \frac{1}{J} \cdot (1 + \xi) \cdot x \quad 35)$$

Mohn und Guldberg geben hierzu folgendes numerisches Beispiel:

$y = 0$, $\xi = x_0 = 0{,}0125$, $T_0 = 274 + 17^0$, $T = 274 + 0^0$,
$f_0 = 14{,}42\,\mathrm{mm}$, $f = 4{,}60\,\mathrm{mm}$, $p_0 = 733{,}42\,\mathrm{mm}$.

Man erkennt, dass, um die Gleichung 29) anwenden zu können, die Endtemperatur T bekannt sein muss. Bei den meisten meteorologischen Fragen aber kommt es gerade darauf an, T zu ermitteln. Den Druck bestimmt man im vorstehenden Falle aus der Gleichung:

$$\log(p - f) = 2{,}6005 + \frac{40{,}05}{p - f}.$$

Gleichungen von solcher Form aber müssen nach einer der Näherungsmethoden gelöst werden, und das ist unter allen Umständen unbequem. Man findet hierdurch $p = 487{,}2$ und damit dann $\mathfrak{z} = 0{,}00594$[1]).

---

[1]) An denselben Unbequemlichkeiten leidet auch die von Reye gegebene Formel, welche in ähnlicher Weise abgeleitet ist wie die vorstehende. Vergl. Reye, Die Wirbelstürme, Tornados und Wettersäulen. Hannover 1872. S. 215 u. s. f.

Damit findet man dann $h = 3384$ m. Die mittlere Temperaturabnahme nach der Höhe beträgt somit für 100 m 0,50°. Die Hann'sche Tabelle ergiebt für 17° bei 733 mm zunächst 0,47° und für 0° und 487 mm 0,55° oder im Mittel mit befriedigender Uebereinstimmung 0,51° C.

Hat man den Fall vor sich, dass das condensirte Wasser als Eis ausgeschieden wird, so setzt man auch hier statt r überall die Grösse $r + L$ ein, wenn L die latente Schmelzwärme des Eises bedeutet, und statt c' setzt man die Grösse c'', die specifische Wärme des Eises (= 0,5).

Dadurch nehmen die Constanten der Formel 29) in diesem Falle etwas andere Werthe an, und die Gleichung, welche zur Bestimmung des Druckes dient, lautet, wenn das Wasser als Eis ausgeschieden wird:

$$log\left(\frac{p_0 - f_0}{p - f}\right) = 3{,}44 \,.\, (1 + 2{,}105\, \xi) \,.\, lognat\left(\frac{T_0}{T}\right)$$
$$+ 6{,}29 \cdot \left\{\frac{z_0 \,.\, (r_0 + L)}{T_0} - \frac{z \,.\, (r + L)}{T}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 36)$$

und x bestimmt man alsdann aus der Formel:

$$0 = (c_p + c'' \cdot \xi) \cdot (T - T_0) + z \cdot (r + L) - z_0 \cdot (r_0 + L) + \frac{1}{J} \cdot (1 + \xi) \cdot x \quad 37)$$

Auch für diesen Fall geben die vorgenannten Autoren ein Beispiel, welches wir hier reproduciren. Angenommen ist: $T_0 = 274 + 0$, $T = 274 - 20°$, $f_0 = 4{,}6$, $f = 0{,}93$, $p_0 = 476{,}5$, $\xi = 0{,}0125$. Daraus findet man zunächst: $z_0 = 0{,}00607$; p wird durch Probiren aus der transscendenten Gleichung:

$$log(p - f) = 2{,}4309 + \frac{10{,}05}{p - f}$$

bestimmt, und zwar genügt derselben der Werth $p = 292{,}73$. Daraus ergiebt sich: $z = 0{,}00198$ und $h = 3206$ m. Die mittlere Temperaturabnahme für 100 m Höhe beträgt in diesem Falle: $\frac{20 \,.\, 100}{3206} = 0{,}62°$ C. Die Hann'sche Tafel giebt zunächst bei $p_0 = 476{,}5$ mm und 0° den Werth 0,54 und bei $p = 292{,}7$ mm und $-$ 20° dagegen 0,69. Im Mittel findet man 0,61° C., abermals in befriedigender Uebereinstimmung mit dem Ergebnisse der vollständigen Formel [1]).

---

[1]) Bei Mohn und Guldberg ist ausserdem noch der Fall untersucht, dass gerade bei 0° Eis und Wasser gleichzeitig vorhanden sind. A. a. O. S. 11 und 13.

6. Consequenzen der vorstehenden Formeln.

Die in den vorhergehenden Capiteln mitgetheilten Formeln und zumal die Hann'sche Tabelle S. 789 gestatten eine Anzahl Folgerungen, deren Anwendung auf Probleme der praktischen Meteorologie sich unmittelbar ergiebt. Nimmt man z. B. an, es werde trockene gesättigte Luft, deren Anfangstemperatur 10° C. betrage, von der Höhe $x_0 = 680$ m auf die Höhe $x = 2680$ m, also um 2000 m gehoben. Die Tabelle giebt in diesem Falle eine Temperaturabnahme für 100 m von 0,53° C., d. i. von $0{,}53 \times 20 = 10{,}6°$ C., demnach wäre die Endtemperatur — 0,6° C. In 2680 m aber beträgt bei — 0,6° C. die Temperaturabnahme für 100 m 0,57°, im Mittel hätte man somit mit einer Temperaturabnahme von 0,55 rechnen müssen und hätte $0{,}55 \,.\, 20 = 11°$ als gesammte Temperaturabnahme und — 1° C. als Endtemperatur des Luftstromes erhalten, wenn derselbe auf der Höhe ankommt.

Ein trockener Luftstrom würde sich bei gleicher Erhebung nach Formel 6) um $0{,}99 \times 20$, um 19,8°, also bis auf — 9,8° abgekühlt haben.

Sänke nunmehr dieselbe Luftmasse, vielleicht jenseits eines Gebirgskammes, den sie zu überschreiten genöthigt gewesen war, in das alte Niveau zurück, so würde sie comprimirt und dadurch erwärmt werden, der in der Luft enthaltene Dampf, durch den dieselbe bei — 1° gesättigt wurde, müsste aus dem gesättigten in den ungesättigten Zustand übergehen. Die Luft würde sich für je 100 m Senkung um durchschnittlich ungefähr 0,97 erwärmen, somit als relativ sehr trockene Luft im gleichen Niveau von 680 m mit einer Temperatur von $-1 + 0{,}97 \times 20 = 18{,}7°$ vorkommen.

Durch ähnliche Vorgänge erklärte Hann, wie wir später noch ausführlich zeigen werden, die relativ hohe Temperatur und Trockenheit des Föhnwindes der Alpen.

Die Hann'sche Tabelle zeigt sehr deutlich, dass der Wasserdampf, indem er die bei seiner Condensation frei werdende Wärme an die Luft abgiebt, die Abkühlung, welche infolge der Expansion in aufsteigenden Luftströmen stattfindet, sehr beträchtlich vermindert. Ueberhaupt stimmen die beobachteten Temperaturabnahmen mit der Höhe mit den aus den Formeln berechneten recht gut überein.

Durch die Condensation, welche eintritt, wenn mit Wasserdampf unvollkommen gesättigte Luft auch nur um mässige Höhen in die Höhe steigt, erklären sich wahrscheinlich ein grosser Theil der Niederschläge. Wenn Luft sich aus irgend welchem Grunde in die Höhe erhebt, kühlt sie sich ab, der in ihr enthaltene ungesättigte Wasserdampf nähert sich dabei mehr und mehr seinem Sättigungspunkte. Schliesslich wird der Condensationspunkt erreicht; die vorher klar durchsichtige Luft wird

durch Nebel- und Wolkenbildung getrübt. Erhebt sich nunmehr die Luft zu noch grösseren Höhen, so wird nach den Ergebnissen der vorstehenden Tabelle eine immer grössere Wassermenge condensirt, so dass dieselbe schliesslich als Regentropfen oder in der Form von Eiskrystallen ausgeschieden wird und endlich als solche zur Erde niedersinkt.

7. Auf- und absteigende Strömungen in der Atmosphäre

Ist der Gleichgewichtszustand der Atmosphäre nicht der in dem vorhergehenden Paragraphen behandelte indifferente, ändert sich, wenn man in der Luft in die Höhe steigt, der Zustand der Atmosphäre nicht längs einer adiabatischen Curve, so hat man es mit einem labilen, resp. stabilen Gleichgewichtszustande zu thun, und zwar ist der Zustand stabil für eine aufsteigende Bewegung, wenn er labil für eine absteigende ist und umgekehrt. Beim indifferenten Gleichgewichtszustande lässt sich der Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur durch die Formel:

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^m \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 38)$$

darstellen.

Wird nun aber die Zustandsänderung in verschiedenen Höhen nicht durch diese Formel, sondern durch den Ausdruck:

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^\mu \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 39)$$

dargestellt, so ist:

wenn $\mu > m$, die Atmosphäre stabil für eine aufsteigende, labil für eine absteigende Bewegung der Luft,

wenn $\mu < m$, die Atmosphäre labil für eine aufsteigende, stabil für eine absteigende Bewegung der Luft.

Ohne wesentlichen Fehler kann man die absolute Temperatur T, die in der Höhe x stattfindet, durch die Formel:

$$T = T_0 - \frac{C}{\mu} \cdot x \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 40)$$

darstellen, wenn obige Gleichung 39) gilt, worin C eine Constante bedeutet, die nur vom Zustande der Atmosphäre in der Höhe $x = 0$ abhängt. Ist $\mu > m$, so nimmt somit die Temperatur langsamer nach der Höhe ab, und wenn $\mu < m$ ist, vermindert sich die Temperatur rascher mit der Höhe, als im indifferenten Gleichgewichtszustande. Wenn $\mu > m$ ist, werden demnach bei der geringfügigsten Störung abwärts gerichtete Strömungen in der Atmosphäre eintreten, dagegen wird das Zustandekommen aufsteigender Luftströmungen begünstigt sein, wenn $\mu < m$ ist.

Jede Ursache, welche eine Aenderung der Temperaturvertheilung in der Atmosphäre bewirkt, veranlasst somit Störungen des normalen, des indifferenten Gleichgewichtszustandes derselben. Thatsächlich wird wohl nur sehr selten, und auch dann nur höchstens ganz local der Zustand der Atmosphäre der indifferente sein. Ist der indifferente Gleichgewichtszustand aber nicht vorhanden, so werden alle Bewegungsvorgänge der Atmosphäre die Tendenz haben, denselben herzustellen.

Die bewegende Kraft bei den Störungen des Gleichgewichts der Atmosphäre rührt von der Sonnenwärme her, welche der Erdoberfläche zugestrahlt wird. Die Sonnenwärme ändert zumal die Temperatur der untersten Schichten des Luftmeeres. Die Sonnenwärme ändert jedoch auch die Masse der Atmosphäre, weil durch die absorbirte Wärme Wasser verdampft wird. In den Wirbelstürmen, Tornados etc. haben wir es wahrscheinlich mit solchen aufsteigenden, seltener wohl mit absteigenden Luftströmungen im grossen Maassstabe zu thun, welche dann eintreten, wenn ein labiler Gleichgewichtszustand der Atmosphäre aufgehoben wird, der sehr wesentlich vom indifferenten, adiabatischen Gleichgewichtszustande verschieden war [1]).

Schon Lamont [2]) hat übrigens darauf hingewiesen, dass die landläufige Ansicht unrichtig ist, welche dahin geht, dass man sich unter den durch Erwärmung und Abkühlung des Erdbodens hervorgerufenen Luftströmungen Auf- und Niederbewegungen der ganzen Luftmassen um beträchtliche Höhen vorstellt. — Neuerdings hat dies besonders Hann [3]) noch weiter ausgeführt. Derselbe hat darauf hingewiesen, dass die erwärmten Lufttheilchen abwechselnd emporsteigen, sich dadurch abkühlen und dann wieder etwas herabsinken, ohne sich dabei weit von ihrer ursprünglichen Lage zu entfernen. Dadurch wird die Wärme nach und nach in die höheren Schichten hinaufgetragen und allmälig die ganze Luftmasse durch die Wärme ausgedehnt. Da die Atmosphäre in ihren untersten Schichten sehr ungleichmässig erwärmt wird und die aufsteigende Bewegung von Luftmassen sehr bald durch die Abkühlung und die dadurch erzeugte Verminderung des Auftriebes und durch die innere Reibung der Luft gehemmt wird, so werden hauptsächlich durch horizontal gerichtete Luftströmungen, die Winde, die Störungen des Gleichgewichts unseres Luftmeeres, aufgehoben.

Abgesehen von den localen Differenzen wird aber die Erdoberfläche und, wie wir im Vorstehenden gezeigt haben, dadurch das über derselben stehende Luftmeer am Aequator am stärksten erwärmt, während die

---

[1]) Dies ist in ausgedehnter Weise von Reye in seinem trefflichen Werke: Die Wirbelstürme, Tornados und Wettersäulen, Hannover, Rümpler 1872, nachgewiesen worden.

[2]) Lamont, Ueber die täglichen Oscillationen des Barometers, Sitzungsber. der Münch. Akad. 1862, I, S. 95.

[3]) J. Hann, Einige Bemerkungen zur Lehre von den allgemeinen atmosphärischen Strömungen. Zeitschr. f. Meteorologie Bd. XIII, S. 33 bis 41.

Erwärmung nach beiden Polen hin abnimmt. Dadurch wird sich die Atmosphäre über dem Aequator mehr ausdehnen, als an den Polen. Die Folge hiervon ist eine Hebung der Flächen gleichen Druckes am Aequator im Vergleich zur Höhe derselben an den Polen [1]).

Dadurch hört der Parallelismus zwischen den Flächen gleichen Druckes und den Niveauflächen der Gravitation auf. Die Richtung der Schwerkraft schneidet die Flächen gleichen Druckes unter einem schiefen statt unter einem rechten Winkel, und daraus resultirt eine nach den Polen zu gerichtete Kraftcomponente. Es entstehen daher in dem äquatorialen Gürtel und auf der ganzen Erde in der Höhe Luftströmungen nach den Polen, welche den gestörten Parallelismus zwischen Flächen gleichen Druckes und Niveauflächen der Schwerkraft wieder herzustellen bestrebt sind. Durch diese oberen Strömungen nach höheren Breiten nimmt aber der Druck am Boden des Luftmeeres daselbst zu, während dagegen der Luftdruck auf der Erdoberfläche am Aequator wegen der Verminderung des über demselben lastenden Luftgewichtes abnimmt. Auf diese Weise wird an der Erdoberfläche eine Gegenströmung von den Regionen höherer Breite nach der äquatorialen Zone hervorgerufen.

Da die Pole der Erde blos Punkte sind, sinkt die obere äquatoriale Strömung schon zwischen 30° und 40° Breite herab, es entsteht hier eine Zone maximalen Barometerdruckes, und auch die Passate finden hier ihre polare Grenze, weil ein Theil der niedersinkenden Luft sofort wieder in den unteren Theil des Kreislaufes eintritt. Am Aequator wird sich ein Gürtel niedrigen Luftdruckes bilden, der sich mit den Jahreszeiten, zögernd der Sonne folgend, verschiebt.

Somit ist nicht, wie man vielfach annahm, die Temperatur an der Oberfläche der Erde, sondern die mittlere Temperatur der Luftsäule, das mittlere specifische Gewicht der Luft die Ursache dieser allgemeinen nach den Polen zu gerichteten und durch die Erdrotation nach Westen zu abgelenkten Strömungen der höher gelegenen Luftschichten.

Auch der Wasserdampfgehalt der Atmosphäre spielt neben ihrer Temperatur mittelbar und unmittelbar eine wichtige Rolle. Einmal vermindert der Wasserdampfgehalt das specifische Gewicht der Atmosphäre, weil Wasserdampf relativ leichter ist als Luft. Ausserdem aber muss sich ein Theil des Wasserdampfes beim Aufsteigen condensiren, dadurch die durch das Emporsteigen eintretende Abkühlung vermindern und ein weiteres Emporheben der Flächen gleichen Druckes veranlassen. Diese Flächen gleichen Druckes werden deshalb über grossen zusammenhängenden Meeresflächen mehr gehoben werden, als über den grossen Continenten, trotzdem die Temperatur an der Erdoberfläche auf den Continenten höher ist, als auf dem Meere.

---

[1]) Dass durch eine Erwärmung eines grösseren Theiles der Erde wirklich die Flächen gleichen Druckes gehoben werden, beweist der Umstand, dass der mittlere Barometerstand auf meteorologischen Hochgebirgsstationen im Sommer ein Maximum, im Winter ein Minimum hat.

Die an den Küsten periodisch wechselnden Land- und Seewinde widersprechen dieser Behauptung nicht, diese sind nur auf die nächsten Grenzgebiete des Meeres beschränkt und erstrecken sich erfahrungsgemäss nicht in grössere Höhen.

Die von dem Aequator nach den Polen zu abnehmende Mitteltemperatur und der in derselben Richtung abnehmende Dampfgehalt der Atmosphäre veranlasst somit einen allgemeinen Gradienten [1]) des Barometerstandes nach den Polen zu und eine allgemein westliche Strömung der oberen Luftschicht vom Aequator nach den Polen zu.

Die neue Meteorologie sucht den Ursprung dieser oberen westlichen Strömung nicht mehr blos in dem äquatorialen Gürtel oder der Calmenzone unserer Erde, sondern nimmt eine über die ganze Erde wirksame Ursache für dieselbe an.

8. Die Ursache der Barometermaxima.

Auch jenseits des 30. bis 40. Grades, des Gürtels hohen Luftdrucks, welchen die polare Grenze der Passate bildet, muss die allgemeine Weströmung der oberen Luftschichten doch wieder zur Erde niedersinken und seitlich, zumeist aber in polaröstlicher Richtung zurückströmen. In den höheren Breiten erfolgt dieses Niedersteigen der oberen Weströmungen wegen der Ungleichförmigkeit und Veränderlichkeit der mittleren Erwärmung der Atmosphäre und der geringeren Intensität der oberen Strömung nicht immer an den nämlichen Orten, sondern findet gleichzeitig in verschiedenen, je nach den Umständen wechselnden Gegenden statt.

Diese Gegenden des Niedersteigens der oberen Weströmungen sind aller Wahrscheinlichkeit die Orte barometrischer Maxima [2]).

Im Winter werden zweifelsohne die Flächen gleichen Druckes aus den oben entwickelten Gründen eine starke Neigung von den Oceanen gegen den Continent hin haben, deshalb treten im Winter barometrische Maxima, Stellen an welchen die Luft niedersteigt, vorzugsweise auf den Continenten auf. — Nur im Winter kommen in den aussertropischen Theilen der Atmosphäre intensivere, obere nach den Polen gerichtete

---

[1]) Gradient ist die in Millimetern gemessene Druckänderung normal zur Isobare, bezogen auf einen Grad des mittleren Meridians. Die vom Druckunterschiede herrührende bewegende Kraft $\frac{dp}{dv}$ ist daher, wenn G der Gradient ist, gleich:

$$\frac{dp}{dv} = \frac{10333}{760} \cdot \frac{90}{10000000} \cdot G.$$

[2]) Zuerst hat J. Hann darauf hingewiesen in seiner hier mehrfach benutzten Abhandlung: Einige Bemerkungen zur Lehre von den allgemeinen atmosphärischen Strömungen. Zeitschrift f. Meteorologie Bd. XIII, S. 39.

Weströmungen zustande, weil in dieser Jahreszeit Wärme- und Feuchtigkeitsabnahme nach den Polen hin besonders intensiv ist. Daher treten vorzugsweise in dieser Jahreszeit Gebiete deutlich ausgesprochen auf, in welchen bei hohem Barometerstande verhältnissmässig ruhige Luft und an der Erdoberfläche niedrige Temperatur herrscht.

Allem Vermuthen nach ist unsere Atmosphäre ein im Verhältniss zu seiner Oberfläche sehr seichtes Luftmeer, deshalb können niemals in demselben verticale Strömungscomponenten von grösserer Energie auftreten. Da ausserdem in verticaler Richtung keine wesentlichen Bewegungshindernisse vorkommen, wie sie in horizontaler Richtung die Gebirge darbieten, so können in verticalem Sinne nur sehr selten erhebliche Abweichungen vom stabilen Gleichgewichtszustande und somit auch keine energischen Verticalbewegungen auftreten. Man darf sich daher die absteigende Bewegung der oberen westlichen Strömungen nicht als einen verticalen von oben nach unten wehenden Wind vorstellen. Es wird in den barometrischen Maxima vielmehr fast immer absolute Windstille herrschen und nur ein langsames seitliches Abfliessen bemerkbar sein.

Die verticale Abwärtsbewegung der Luft wird zumal an der Erdoberfläche absolut unmerklich sein.

Die Vermuthung, dass die Barometermaxima über denjenigen Gegenden stattfinden, in welchen die Luft der westlichen Polarströmungen zur Erdoberfläche niedersteigt, wird aber auch durch eine grössere Zahl von Erfahrungsthatsachen bestätigt.

Ueber einem Luftdruckmaximum herrscht meist ruhiges, klares Wetter; die Temperaturabnahme nach der Höhe ist sehr gering, nicht selten sogar negativ, wenn nämlich die durch Berührung mit dem durch Ausstrahlung erkalteten Erdboden abgekühlte Luft in Thalmulden und kleineren Bodenvertiefungen sich angesammelt hat. Die Luft ist ausserordentlich trocken und höchstens die sehr niedere Temperatur der alleruntersten Schichten der Atmosphäre veranlasst Bodennebel von ganz geringer Höhe, aus welchen sich Eiskrystalle als Reif oder Rauchfrost ausscheiden.

Das räumliche Zusammenfallen der barometrischen Maxima im Winter mit den Temperaturminima hat darin seinen Grund, dass die Erdoberfläche in den reinen, wegen der Trockenheit der Luft wolkenlosen Himmelsraum erheblich viel mehr Wärme ausstrahlt, als die schiefauffallenden wenig wirksamen Strahlen der Wintersonne in den wenigen Tagen zu ersetzen im Stande sind. Die durch Berührung mit dem kalten Erdboden abgekühlte Luft fliesst in den Thälern zusammen. Die verhältnissmässig hohe Wärme und Trockenheit der Luft etwas höher, frei gelegener Punkte rührt davon her, dass die Luft, welche in den Barometermaxima niedersteigt, sich erwärmt und da sie während ihrer Abwärtsbewegung keine neuen Wassermengen aufnehmen kann, sich in

Folge ihrer Temperaturerhöhung mehr und mehr von ihrem Sättigungspunkte entfernt.

Im Sommer, in welchem beträchtlich mehr Wärme von der Sonne dem Erdboden zugestrahlt, als nachts in den Himmelsraum ausgestrahlt wird, muss die wolkenlose Beschaffenheit des Himmels über den Barometermaxima selbstverständlich leicht Veranlassung zu abnorm hohen Temperaturen werden. Diese selbst sind dann aber wieder Veranlassung zu einer Auflockerung der darüber stehenden Luftsäule, welche nothwendig eine baldige Vernichtung des Barometermaximums und seiner Folgen nach sich zieht. Auf den Continenten werden sich im Sommer daher nur selten intensive Barometermaxima von grösserer Dauer und beträchtlicher räumlicher Ausdehnung bilden können.

Um barometrische Maxima entwickeln sich wirbelnde Bewegungen der Luft, dieselben werden anticyklonische genannt. Die Luft wird nämlich in Folge der Mitwirkung der Axendrehung der Erde um die Maxima auf der Nordhemisphäre in der Richtung des Uhrzeigers (mit dem Sonnenlaufe) auf der südlichen Halbkugel entgegen der Richtung des Uhrzeigers bewegt. Da die barometrischen Maxima jedoch dem stabilen Gleichgewichtszustande der Atmosphäre entsprechen, besitzen dieselben verhältnissmässig grosse Ausbreitung, längere Dauer und sehr geringe Gradienten, deshalb sind die Wirbelbewegungen um dieselben herum zumeist schwach und werden leicht durch locale Luftströmungen zur Unkenntlichkeit entstellt.

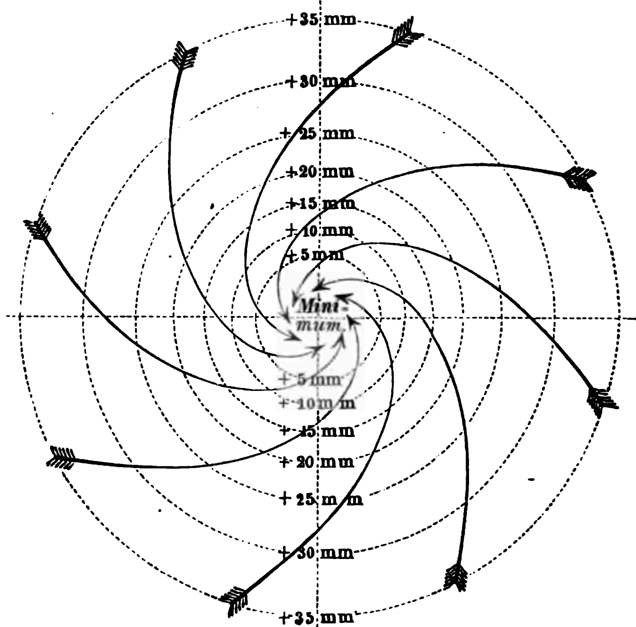
9. Die barometrischen Minima, Cyklonen, Wirbelstürme, Tornados etc.

Nicht selten wird das indifferente Gleichgewicht der Atmosphäre, welches herzustellen das Streben aller Luftbewegungen ist, dadurch gestört, dass untere, der Erdoberfläche nahe gelegene Luftschichten durch Berührung mit dem durch die Wirkung der Sonnenstrahlen stark erhitzten Erdboden erheblich erwärmt werden. Alsdann entwickelt sich, wenn nicht durch bereits vorhandene horizontale Luftströmungen eine Mischung mit kälterer Luft erfolgt, ein labiler Gleichgewichtszustand, d. h. die Lufttemperatur nimmt mit der Höhe rascher ab, als dem Feuchtigkeitsgehalte der Atmosphäre in dem indifferenten Gleichgewichtszustande entspricht.

Alsdann heben sich einestheils die Flächen gleichen Druckes, wie es einer Zunahme der mittleren Lufttemperatur überhaupt entspricht, und da ein Theil der gehobenen Luftsäule in der Höhe abströmt, sinkt der Barometerstand. Nicht selten wird aber auch, nachdem er längere Zeit hindurch bestanden hat, der labile Gleichgewichtszustand aufgehoben;

und kühlt sich dadurch ab. Die Ausscheidung des Wasserdampfes aber, welcher in den unteren Regionen reichlicher als in höheren enthalten ist, bewirkt eine langsamere Abkühlung des aufsteigenden feuchten Luftstromes, als der Erhebung einer trockenen Luftmasse entspricht. Dadurch behält die Luft länger eine aufsteigende Tendenz, als ihr sonst zukommen würde. Die in die Höhe geführte Luft strömt in oberen Schichten, der in den vorhergehenden Capiteln bereits erwähnten allgemeinen Weströmung folgend, ab. Diese in der Höhe abströmende Bewegung ist bekanntlich in der Bewegung der Cirruswolken zu erkennen, welche von den Orten ausgehen, an welchen ein barometrisches Minimum herrscht.

Fig. 67.

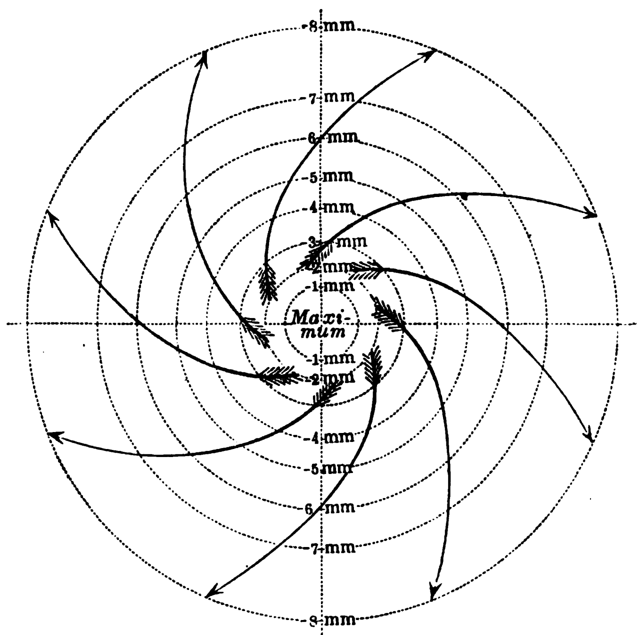


Von allen Seiten strömt nun aber die Luft längs der Erdoberfläche zu, um das aus der Aufhebung des labilen Gleichgewichtes folgende barometrische Minimum zu zerstören, die entstandene Luftverdünnung aufzuheben. Die Wirkung der Erdumdrehung ist nun auf der nördlichen Hemisphäre bestrebt die über die Erdoberfläche hinströmenden Lufttheilchen, gleichviel aus welcher Richtung sie kommen, nach rechts aus ihrer Bahn abzulenken; dies bewirkt, dass auf unserer Halbkugel die Luft um die barometrischen Minima herum in einer dem Uhrzeiger ent-

setzte. Auf dieser bewegen sich die Lufttheilchen auf einer spiraligen ahn dem Minimum zu, welche in der Richtung des Uhrzeigers, also im nne der scheinbaren Bewegung der Sonne, um den Ort tiefsten Luftuckes herumläuft.

Beistehende Figur 67 bietet ein ideales Bild einer Cyklone, eines irbels um ein Minimum, auf der nördlichen Hemisphäre dar. Die Pfeile uten die Bahn und Richtung der Lufttheilchen, die feineren Linien e Isobaren an. Die Figur 68 repräsentirt eine sogenannte Anticyklone, e Bewegung der Luft um ein barometrisches Maximum, ebenfalls auf serer nördlichen Halbkugel.

Fig. 68.



Im Centrum eines Wirbels herrscht nahezu vollkommene Windstille, ährend in zwei diametrial gleich weit vom Mittelpunkt entfernten ellen meist nahezu entgegengesetzte Windrichtungen herrschen. Die irbelnde Bewegung in der Atmosphäre selbst ist meist ein den Ort echselnder Bewegungszustand, und zwar wandern, wenigstens ausserhalb der äquatorialen Zone, jedenfalls unter dem Einfluss der allgemeinen eren Weströmung und aus weiterhin noch zu erörternden Gründen

Die Bedingungen für die Entstehung eines barometrischen Minimu sind nie auf allen Seiten des Wirbels gleichmässig vorhanden. A unserer nördlichen Erdhälfte bringen Winde, welche aus südlicher g legenen Gegenden wehen, warme und mit Wasserdampf reichlich w sehene Luft; diese tritt vorzugsweise auf der nach Osten zu gelege Seite des Wirbels in diesen ein. Dagegen wird auf der nach Wes gewendeten Hälfte des Wirbels hauptsächlich kältere, minder was dampfhaltige, also relativ schwerere Luft angesaugt, welche aus nör lichen Gegenden herbeiströmt. Auch aus diesem Grunde werden d Minima vorzugsweise nach Osten zu vorrücken, denn die leichtere dampfreichen Luftmengen, welche auf der Ostseite des Wirbels eintret sind vielmehr geneigt kräftig aufzusteigen, als die auf der Rückseite d Fortbewegung des Wirbels eintretenden. Die Winde auf der Vord seite des Wirbels bringen das Barometer zum Fallen und veranlas somit gewissermaassen die Bildung eines neuen barometrischen Minimu vor dem Wirbelsturm, während die auf der Westseite eintretend Winde, welche kältere, trockene Luft bringen, die Luftverdünnung au füllen und das Barometer zum Steigen bringen.

Je nach der Beschaffenheit der Luftmassen, welche in einen Wirb eintreten, wird das Minimum immer dahin wandern, woher durchschn lich die wärmste und feuchteste Luft in den Wirbel eingesaugt wi Daraus erklärt es sich auch, dass, wenn bei ungewöhnlichen Temperatu und Feuchtigkeitsverhältnissen oder bei aussergewöhnlich heftigen Pr tationen die meiste feuchte und warme Luft auf einer anderen als de Ostseite des Wirbels zum Aufsteigen gebracht wird, die Bahn des Wir bels von der allgemeinen Ostrichtung abweichen wird.

Nähert sich der Wirbel Gegenden, in welchen ein indifferenter od stabiler Gleichgewichtszustand herrscht, so wird das barometrische Mi mum mehr und mehr an Tiefe verlieren und schliesslich ganz ve schwinden [1]).

Die Wirbelstürme oder Cyklonen der tropischen Zone entstehen vo zugsweise in den Gegenden des 10. Grades nördlicher und südliche Breite, wandern anfangs meist nach Westen und wenden sich dann de nächst liegenden Wendekreise zu. Am häufigsten sind dieselben in de Jahreszeiten, in welchen sich der Wechsel der Monsune vollzieht, al zu der Zeit, in welcher die Auflockerung der Luft durch die hohe Tem peratur und den hohen Feuchtigkeitsgehalt am stärksten wirksam ge worden ist. Da es sich in diesen Gegenden um viel energischere Luft verdünnungen handelt, sind die barometrischen Gradienten meist seh gross und die Stürme nicht selten von ausserordentlicher Heftigkei Die aufsteigende Bewegung ist dabei nicht selten so bedeutend, da

---

1) Man vergleiche: Mohn, Grundzüge der Meteorologie, 3. Aufl., 1883, S. 263.

Hausdächer und andere schwere Gegenstände hoch mit in die Höhe gerissen werden.

Die Tornados, noch mehr aber Tromben, Wasser- und Sandhosen sind Wirbel aufsteigender Luftmassen von geringerem Umfange, welche von mehr local auftretenden labilen Gleichgewichtszuständen in der Luft herrühren.

Bei allen derartigen Erscheinungen aber ist die Wärme die treibende Kraft, durch welche die Bewegungszustände der Atmosphäre erzeugt werden. Geringfügige locale Ursachen können die Veranlassung zur Aufhebung der mehr oder weniger weit verbreiteten Zustände einer zu raschen Abnahme der Temperatur mit der Höhe des labilen Gleichgewichtes werden. Die Bewegungen werden um so intensiver ausfallen, je grösser die Abweichung der Atmosphäre vom indifferenten Gleichgewichtszustande ist. Auf um so weitere Gebiete wird sich der Vorgang erstrecken, eine je grössere Verbreitung in horizontaler oder verticaler Richtung der vom indifferenten Gleichgewichtszustand abweichende Zustand der Atmosphäre besitzt.

In den Minima der Barometerstände haben wir es mit der von unten nach oben wirkenden Ursache eines labilen Gleichgewichtes, in den barometrischen Maxima mit Aufhebung stabiler Gleichgewichtszustände durch Bewegungen der Luft von oben nach unten zu thun.

Die barometrischen Minima, welche viel ausgesprochener und energischer auftreten als die Maxima, sind wahrscheinlich von mehr ursprünglicher Art. In den barometrischen Maxima steigt dagegen wahrscheinlich für die in den Wirbeln in die Höhe geführte Luft der erforderliche Ersatz wieder zur Erde nieder.

O. Die aufsteigende Bewegung der Luft als Ursache von wässerigen Niederschlägen.

In früherer Zeit suchte man mehrfach die Ursache der barometrischen Minima in den Niederschlägen. Man ging dabei von der falschen Annahme aus, dass die durch die Condensation des Wasserdampfes frei werdende latente Dampfwärme die Luft erwärme und ein Emporwirbeln derselben veranlasse. Zunächst aber widerlegen die meteorologischen Erfahrungen diese Vermuthung, denn es hat sich gezeigt, dass Entstehung und Verlauf energischer Regenfälle keinen erheblichen Einfluss auf das Barometer ausübt. Man nimmt nicht ein Sinken des Barometers während des Regenfalles wahr, sondern gegen Ende steht im Allgemeinen das Barometer etwas höher, als zu Anfang [1]). Andererseits liegt es auf

[1]) Vergleiche: Hann, Ueber den Einfluss des Regens auf den Barometerstand und über Entstehung der Niederschläge im Allgemeinen. Zeitschr. f. Meteorologie, Bd. IX, S. 291.

der Hand, dass ohne besondere Veranlassung eine Condensation von Wasserdampf und eine damit zusammenhängende Erwärmung der Luft nicht eintreten kann. Eine Ausscheidung von Wasserdampf wird vielmehr stets nur die Folge einer vorausgehenden Wärmeentziehung sein und höchstens dazu beitragen können, dass die Wärmeentziehung nicht mit einer entsprechenden Abkühlung verknüpft ist.

Wenn es zu Niederschlägen kommt, haben dieselben wohl in den meisten Fällen darin ihre Ursache, dass kältere Luftmassen herangeweht werden, durch welche die wärmeren vorhandenen Luftmassen, wenn eine Mischung stattfindet, abgekühlt werden, oder, und das ist wahrscheinlich die bei weitem häufigste Ursache, dass warme, reichlich Wasserdampf enthaltende Luft in die Höhe geführt wird. Bewirkt eindringende kalte Luft, dass warme Luft, welche feucht war, zum Aufsteigen gebracht, abgekühlt wird, so tritt eine Condensation von Wasserdampf ein, alsdann muss dies mit einem Steigen des Barometers verknüpft sein. Ausserdem bringen die aus der Höhe niederfallenden Wassertropfen die niedrige Temperatur der oberen Luftschichten mit und bewirken schon dadurch eine Abkühlung der unteren Luftschichten. Ferner wird die Verdampfung eines Theiles des herabfallenden Wassers die Temperatur der unteren Luftschichten erniedrigen, und diese Verdampfung wird stets eintreten, wenn die unteren Luftschichten nicht bereits vollkommen mit Wasserdampf gesättigt sind. Diese beiden im gleichen Sinne wirkenden Ursachen, welche gewiss bei den kalten Regenfällen zusammentreffen, werden eine Abkühlung der unteren Partien der Atmosphäre und damit schliesslich ein geringfügiges Wachsen des Barometerstandes nach sich ziehen.

Strudelt dagegen in einer Gegend, in welcher sich ein labiler Gleichgewichtszustand mit zu rascher Abnahme der Temperatur nach der Höhe gebildet hatte, die feuchte warme Luft in die Höhe, so wird in Folge der Hebung der Luft alsbald eine Abkühlung derselben, weiterhin eine Condensation des Wasserdampfes, demnach Wolkenbildung und endlich, je nach der Temperatur, Regen- oder Schneefall stattfinden.

Die barometrischen Minima und Wirbelcentra unserer Atmosphäre sind daher stets von dichten Wolkenbildungen und heftigen Niederschlägen begleitet, und zumal um das Centrum der Cyklonen herum finden intensive Niederschläge statt.

Werden bei intensiven Aufwärtsbewegungen warme und dabei sehr wasserdampfhaltige Luftmassen im Innern eines Wirbels mechanisch so rasch in die Höhe gehoben, dass die Abkühlung und Condensation nicht in dem Maasse erfolgen kann, als die Hebung stattfindet, so wird, wenn alsdann die aufsteigende Bewegung erst in Luftschichten erlahmt, deren Temperatur erheblich unter Null ist, plötzlich eine energische Abkühlung und eine starke Condensation zu Eis eintreten; die so gebildeten Conglomerate von Eiskrystallen werden als Graupeln oder Hagel zum Erdboden niederfallen.

Wird durch ein kräftig saugend wirkendes barometrisches Minimum die Luft jenseits eines Gebirges verdünnt, so strömt Luft aus den diesseits des Gebirges liegenden Gegenden zu und die unmittelbar am Gebirge befindlichen Luftschichten werden beim Ueberschreiten des Kammes genöthigt, am Gebirge aufzusteigen. Derartige Hebungen der Luft über die Gebirgsrücken bei Ausgleichung von Druckdifferenzen, welche zu beiden Seiten des Gebirges stattfinden, sind die Ursache der zahlreichen Regenfälle, welche in gebirgigen Gegenden stattfinden. Ebenso bringen die Winde beim Auftreffen auf Gebirge die Luft zum Aufsteigen und wirken in gleichem Sinne, wenn man überhaupt berechtigt ist, diese Ursache von der vorigen zu trennen.

Nicht selten wird die Luft der atmosphärischen Strömung beim Annähern an den Gebirgskamm zwar etwas gehoben, dadurch abgekühlt und ein Theil des Wasserdampfes zu Dunstbläschen verdichtet, unmittelbar hinter dem Kamme aber hört diese aufsteigende Bewegung wieder auf. Alsdann sehen wir nur die Gipfel und Gebirgsrücken mit Nebelkappen bedeckt, während sonst vielleicht überall die Luft klar ist.

Da aber nur dann eine geringfügige Hebung und dadurch bewirkte kleine Wärmeentziehung schon eine Ausscheidung von Wasserdampf in Form von Dunstbläschen bewirken kann, wenn der in der Luft enthaltene Wasserdampf nicht weit von seinem Condensationspunkt entfernt ist, so sind diese Nebelkappen der Berge immer ein Zeichen, dass die höheren Luftschichten nur einer geringen Abkühlung bedürfen, um zu Niederschlägen Veranlassung zu geben.

Durch neuere Untersuchungen ist ferner dargethan worden, dass der Feuchtigkeitsgehalt der Luft mit der Höhe viel rascher abnimmt, als dies in einer freien Dampfatmosphäre der Fall sein würde [1]). In den untersten 2000 m der Atmosphäre ist schon die Hälfte des gesammten Wasserdampfes, in den untersten 4600 m sind $^8/_{10}$ und in den untersten 6500 m schon $^9/_{10}$ des gesammten Wasserdampfgehaltes der Atmosphäre enthalten. — Diese Thatsache zusammengehalten mit den oben erwähnten auf die Ausscheidung von Wasser und Bildung von Niederschlägen hinwirkenden Eigenschaften der Gebirge erklärt zur Genüge, warum in der That selbst mässige Gebirgskämme als deutlich erkennbare Wetterscheiden wirken können.

11. Der Föhn und verwandte Luftströmungen.

Der Föhn der Nordseite der Alpen und der Scirocco des Südabhanges desselben Gebirges, sowie eine Menge von heissen Winden, welche

---

1) Vergleiche: Strachey, Proceedings of the Roy. Soc. of London 1861. Früher hatte schon Lamont darauf hingewiesen, dass der Wasserdampf sich in der Atmosphäre niemals in einem Gleichgewichtszustande befindet, wie ihn das Dalton'sche Gesetz fordert. Vergleiche Zeitschr. f. Meteorologie Bd. III, S. 271.

gelegentlich zu beiden Seiten an dem steil abfallenden Hochgebirge wehen, sind durch ihre hohe Temperatur und durch die ausnehmende Trockenheit der Luft deutlich charakterisirt und von Luftströmungen anderer Art merklich verschieden.

Diese Winde bieten das auffallende Beispiel, dass Luft, welche aus den vergletscherten Gipfeln des Gebirges herzukommen scheint, eine ermattende Wärme und auffallende Trockenheit mit sich bringt, während gleichzeitig oder bald nachher auf den Gipfeln und Kämmen der Gebirge schneidend kalte Luft in nahe derselben Richtung weht, und jenseits des Gebirges bis zum Kamme dichte Niederschläge stattfinden.

Man ist jetzt nach den eingehenden Untersuchungen Hann's nicht mehr im Zweifel darüber, dass der Föhn und die ihm verwandten Winde ihre Ursache darin haben, dass auf der einen Seite des Gebirges ein barometrisches Minimum sich entwickelt hat oder vorüberzieht und die Luft, welche zwischen dem Wirbel und dem Gebirge liegt, kräftig ansaugt. Der Ersatz der abgeführten Luft kann alsdann nur dadurch erfolgen, dass über den Gebirgskamm her Luft herangeführt wird und diese Luft niedersteigt, um die entstandene Luftverdünnung auszufüllen. Die Luft aber, welche auf diese Weise gezwungen wird, vom Gebirgskamme zum Thale niederzusteigen, muss, sobald sie sich senkt, zusammengepresst, dadurch erwärmt und relativ trocken werden. Da die Luft sehr bald kein verdunstbares flüssiges Wasser mehr enthalten und sich trockener Luft in ihrem Verhalten mehr und mehr nähern muss, so müsste, sofern Hann's Hypothese richtig ist, alsdann auch in einer vom Föhn überflutheten Gegend die Temperaturabnahme mit der Höhe ziemlich genau die sein, die in einem absteigenden trockenen Luftstrome stattfinden muss.

Auf der abgewendeten Seite des Gebirges jedoch wird die Luft nach und nach zum Aufsteigen genöthigt, der Wasserdampf condensirt sich, dies bewirkt eine sehr geringe Temperaturabnahme mit der Höhe, kühle Temperatur und Niederschläge.

Auf den Gebirgskämmen selbst weht alsdann ein schneidend kalter Wind, dessen niedere Temperatur davon herrührt, dass die Luft merklich gehoben und ausgedehnt werden musste, ehe sie im Stande war, die Kammhöhe zu überschreiten.

Eine Zusammenstellung der Witterungsverhältnisse während einiger ausgesprochenen Föhnperioden lässt deutlich den wesentlichen Unterschied des Süd- und Nordabhanges der Alpen erkennen [1]).

---

[1]) Hann, Ueber den Föhn in Bludenz. Sitzungsber. der Wiener Akad., II. Abthl., Bd. 85, S. 416 bis 440.

Stationen	Mittlere Seehöhe	Temperatur
Südseite der Alpen		
llinzona, Lugano, S. Vittore	260 m	+ 2,7° C.
stasegna, Brusio	740	+ 2,5
rolo	1170	+ 0,9
›tthard, Julier, Bernhardin	2140	— 3,4
Nordseite der Alpen		
. Bernhard	2480	— 5,7
›tthard, Simplon, Julier, Bernhardin, Grimsel	2060	— 2,9
avos, Grächen, Andermatt, Splügen, Platta	1530	+ 2,8
hurwalden, Grindelwald, Trogen, Auen, Uetliberg . . .	1000	+ 7,8
hur, Marschlins, Ragatz, Altstätten, Altdorf	520	+ 11,8

Diese Zahlen gestatten die Abnahme der Temperatur t mit der [öhe x (x in Hunderten von Metern ausgedrückt) durch folgende For- ıeln darzustellen:

$$\text{Südabhang } t_x = 4{,}4^0 - 0{,}34\,x$$
$$\text{Nordabhang } t_x = 16{,}7 - 0{,}92\,x.$$

Ebenso charakteristisch ist die Zusammenstellung einer zweiten ängeren

Föhnperiode vom 1., 4., 7., 8., 9. Januar 1877.

Stationen	Seehöhe	Temperatur
Südabhang der Alpen		
;. Vittore, Lugano	270 m	+ 6,2°
;astasegna	700	+ 4,1
;ils	1810	— 0,8
;ernhardin	2070	— 2,1
Nordabhang der Alpen		
;ernhardin, St. Bernhard	2270	— 3,6
Davos, Grächen	1600	+ 1,9
Splügen, Platta, Andermatt	1430	+ 4,2
Engelberg, Gäbris	1140	+ 7,6
Auen, Trogen	840	+ 10,4
Ragatz, Chur, Marschlins	560	+ 11,9
Altdorf, Altstätten, Glarus	470	+ 13,5

Die Temperaturabnahme nach der Höhe wird durch nachstehende Gleichungen mit befriedigender Genauigkeit wiedergegeben:

Südabhang: $t_x = 7,4 - 0,46 \cdot x$

Nordabhang: $t_x = 17,9 - 0,95 \cdot x$.

(x in Hunderten von Metern ausgedrückt.)

Die Temperaturabnahme ist somit auf dem Südabhange im Mittel ungefähr $^4/_{10}{}^0$ C. für 100 m Erhebung in verticaler Richtung, während die gleichzeitige Temperaturabnahme auf dem Nordabhange ungefähr 0,94° C. beträgt. Die erste Zahl entspricht der langsamen Wärmeabnahme in einem aufsteigenden Luftstrome, dessen Wasserdampf beim Emporheben der Luft zum grössten Theile condensirt wird; die zweite Zahl stimmt fast absolut genau mit der theoretischen Temperaturabnahme in einem niedersteigenden Luftstrome überein. Man kann somit mit ziemlicher Sicherheit behaupten: der Föhn mit seiner hohen Temperatur und seinem geringen Feuchtigkeitsgehalte ist Luft, welche über die Alpenkämme kommend, nach der Tiefe angesaugt worden ist. Das Gefälle der Luftströmungen wird dabei zumeist so gering sein, dass man die vertical nach abwärts gerichtete Componente kaum bemerkt [1]).

Das plötzliche Auftreten des Föhns erklärt Billweiler [2]) dadurch, dass die Barometerminima, welche im Westen des europäischen Festlandes auftreten, zunächst die über Frankreich und Mitteleuropa gelegenen Luftmassen in den Wirbelsturm hineinziehen. Durch die so entstehende Luftverdünnung wird alsdann aber auch Luft aus den Niederungen der Nordschweiz und den Alpenthälern zum Abfluss gebracht. Die Alpen selbst aber bilden eine Scheidewand, welche den Luftaustausch in den unteren Schichten hemmt. Während die Luft des Alpenvorlandes und der Alpenthäler schon in die Barometerdepression der atlantischen Cyklonen hinein gezogen werden, wird die jenseits des Gebirges gelegene Luftmasse noch in Ruhe bleiben. Im Gebirge selbst, zumal in den Thälern, werden sich daher beträchtliche barometrische Gradienten entwickeln. Für die abgeführte Luft der Alpenthäler kann aber nur durch Luft Ersatz gebracht werden, welche vom Kamme herabkommt.

Die einzelnen Stösse des Föhns entsprechen dem Vorüberziehen kleinerer secundärer Minima, von welchen eine grössere Anzahl bekanntlich zumeist die grossen Depressionscentra seitlich begleiten.

Anfänglich beim Beginne des Föhns stammt daher die Luft gar nicht von der Südseite der Alpen, sondern es ist Luft, welche von der Kammhöhe herabgeführt worden ist; später wird jedoch auch die jenseits des Gebirges befindliche Luftmasse in Bewegung gesetzt und allmählich auf den Kamm heraufgesogen. Daher bemerkt man auf der Südseite der Alpen das Auftreten von Südwestwinden meist erst, wenn der Föhn

---

[1]) Der Neigungswinkel der Linie Gotthard-Altdorf beträgt 2° 21′, Gotthard-Bellinzona 2° 1′, Martigny-St. Bernhard 3° 44′, Bellinzona-Bernhardin 2° 45′.

[2]) Zeitschrift für Meteorologie 1878, Bd. XIII, S. 319.

bereits längere Zeit hindurch in den nördlich liegenden Alpen gehaust hat. Der Regenfall auf der Südseite der Alpen folgt da meist erst dem Föhn und geht ihm nicht voraus. — Der Regen a Südabhange der Alpen aber müsste in den nördlich von den Al genden Thälern dem Föhn vorausgehen, wenn ein von Süde kommender, die Alpen überwehender Wind, welcher die Luft ül Kamm hinübergetrieben hätte, die Ursache des Föhns wäre, w dies früher annahm.

Da im Winter die Temperatur in der Höhe weniger stark v Thaltemperatur abweicht, als im Sommer, so muss, weil die Temp erhöhung für eine gleiche Senkung immer um dieselbe Anzahl von erfolgt, der Winterföhn eine auffälligere Erwärmung bringen Sommerföhn. Dies wird in der That zumal durch die sorgsam obachtungen des Baron von Sternbach in Bludenz, in dem durc reiche Föhnstürme ausgezeichneten Illthale auffallend bestätigt.

Selbstverständlich werden Föhnstürme auf beiden Seiten jedes lang gestreckten Gebirgskammes auftreten können, und zwar wer immer auf der Seite des Gebirges entstehen, auf welcher ein barometrisches Minimum in nicht zu grosser Entfernung vorüb So ist z. B. der trockene, heisse Nordwind der Südseite der Alpe Scirocco, nichts weiter als der Föhn des Südabhanges dieses Gebi

Hann[1]) hat durch eingehende Untersuchungen nachgewiese bei Scirocco die Temperaturabnahme mit der Höhe auf der Südse norm rasch ist, nahezu 1° C. für 100 m beträgt; auf der Nordsei Gebirges ist sie dagegen entweder normal oder wegen des daselb steigenden Luftstromes und der Condensation des Wasserdampfes v lich verzögert; die Temperaturabnahme mit der Höhe beträgt n bei im Süden des Gebirges wehendem Scirocco auf der Nordsei 0,46 bis 0,24° C. auf 100 m.

Mohn[2]) berichtet, dass auch Grönland das überraschende Phä eines Windes darbietet, welcher, aus dem vergletscherten Hochg im Norden kommend, auffallende Wärme und Trockenheit mit sich

Das Gegenstück des Föhns sind wahrscheinlich die kalten Win z. B. die Bora des Karsts, welche auf manchen Gebirgszügen so se fürchtet werden. Diese rühren wahrscheinlich von Luft her, welc das Gebirge heraufgesaugt worden ist, um grössere luftverdünnte I auszufüllen, die sich jenseits des Gebirges gebildet und bereit gewisse Intensität erlangt hatten, ehe sich die Luft den Bergabhan auf in Bewegung gesetzt hatte.

Wir hatten bereits früher (S. 784) für die Temperaturabnah einem absteigenden Luftstrome die Formel

---

[1]) Hann, Der Scirocco der Südalpen. Zeitschrift f. Meteorologie (1868), S. 561 bis 574.

[2]) Mohn, Meteorologie. Dritte Aufl., 1883, S. 182.

entwickelt. Hann[1]) hat die mittlere bei Föhn beobachtete Temperaturabnahme mit der Höhe $\frac{dT}{dx} = -0,97^0$ C. benutzt und aus dieser Formel das mechanische Aequivalent der Wärme berechnet:

$$J = -\frac{1}{C_p \cdot \frac{dT}{dx}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 41)$$

Es ergiebt sich, da $C_p = 0,238$ ist:

$$J = 433 \text{ kgm},$$

was sehr wenig von den anderen, besten Bestimmungen dieser Constanten abweicht.

B. Die Erhaltung der Sonnenenergie.

1. Die Bedeutung der Sonne für die Erde.

Die Methode der mechanischen Theorie der Wärme ist mit bestem Erfolge auch auf einige andere Probleme der kosmischen Physik angewendet worden. Auf diesem Gebiete sind, wie auch auf vielen anderen, dadurch neue, früher ungeahnte Gesichtspunkte eröffnet worden, welche es ermöglicht haben, tiefere Einblicke in den Zusammenhang gewisser Naturerscheinungen zu gewinnen, welche vordem scheinbar beziehungslos neben einander standen.

Durch die Untersuchungen der neueren Pflanzenphysiologen ist überzeugend dargethan worden, dass das Wachsen sämmtlicher Pflanzen [mit verschwindenden Ausnahmen, welche von einigen parasitischen Formen gebildet werden[2])] auf einem Zersetzungsprocesse der Kohlensäure der Atmosphäre und des Wassers durch die Einwirkung des Sonnenlichtes beruht. Von den grünen Pflanzenzellen werden gewisse Partien[3]) der strahlenden Energie, welche die Sonne uns zusendet, absorbirt und dazu verwendet, aus Kohlensäure und Wasser unter Abscheidung von Sauerstoff Kohlenwasserstoffe zu bilden, welche alsdann neben Wasser und wenigen mineralischen Bestandtheilen den Pflanzenkörper aufbauen.

---

[1]) Hann, Sitzungsber. d. Wiener Akad., II. Abthl. (1882), Bd. LXXXV, S. 430.
[2]) Vergl. Bd. I, S. 127.
[3]) A. a. O. S. 128.

Kohle und die mancherlei flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche uns heutzutage hauptsächlich als künstliche Wärme- und Lichtquellen dienen, stammen, soweit es sich um die enormen Energievorräthe handelt, welche n ihnen aufgespeichert sind, von der Sonne ab; denn es sind die Ueberreste einer Pflanzenwelt, welche ehemals die Erdoberfläche bedeckte.

Von den Pflanzen wiederum entnehmen alle thierischen Organismen diejenigen Energiemengen, welche theils als Eigenwärme des thierischen Körpers, theils als Muskelarbeit zur Erscheinung kommen. Alle Lebens- und Bewegungserscheinungen der die Erdoberfläche bedeckenden Thierwelt sind somit nur in andere Formen umgesetzte Energie der Sonnenstrahlen.

Aber nicht nur alles organische Leben auf der Erdoberfläche, sondern auch alle übrigen Bewegungserscheinungen, mit alleiniger Ausnahme der vulcanischen Vorgänge und der Bewegung der Wassermassen des Meeres in Ebbe und Fluth, sind umgesetzte Formen der strahlenden Energie des Sonnenlichtes. Die Bewegungen des Luftmeeres, sowohl die regelmässig auftretenden Passate als die See- und Landwinde und die Wirbelstürme, welche die atmosphärischen Schichten gewaltig durch einander schütteln, kurz, alle Luftbewegungen von den alles verheerenden Cyklonen bis zum leisesten Lufthauch, der kaum das zarteste Blatt des Baumes bewegt, sind veranlasst durch die gewaltigen Arbeitsvorräthe, welche die Sonne durch ihre Strahlen unserem Planeten unausgesetzt zusendet.

Auch die gewaltigen Strömungen des Weltmeeres, durch welche in jeder Secunde Millionen von Cubikmetern Wasser bewegt werden, verdanken der verschiedenen Erwärmung des Wassers durch die Sonnenstrahlen ihre Entstehung.

Die Sonnenwärme verdampft ferner unausgesetzt einen Theil des an der Erdoberfläche befindlichen Wassers und hebt dasselbe, die Anziehungskraft der Erde überwindend, in die Höhe. Die aufsteigenden, mit Wasserdampf reichlich versehenen Luftmassen kühlen sich in demselben Maasse ab, als sie bei weiterer Erhebung von der Erdoberfläche sich mehr und mehr in den dünneren Luftschichten ausdehnen. Der in der Luft enthaltene Wasserdampf nähert sich bei fortdauernder Abkühlung allmählich seinem Sättigungspunkte, er wird schliesslich flüssig und fällt als Regen, Schnee und in den mancherlei anderen Formen des Niederschlages wieder auf die Erdoberfläche nieder. Das Wasser wird dadurch auf die Berge getragen und strömt von diesen, dem Gesetze der Schwere folgend, den Niederungen und schliesslich dem Weltmeere wieder zu.

Das auf die Gipfel der Berge jenseits der Grenzen des ewigen Schnees niedergefallene krystallisirte Wasser wird durch den Druck der sich über einander lagernden Schichten in das Eis der Gletscher verwandelt, und diese steigen langsamen Schrittes in das Thal hinab, bis die auflösende Kraft der in den Niederungen zunehmenden Wärme ihrem weiteren Vor-

dringen ein Ziel setzt. Auf ihrem Wege arbeiten sie, gewaltigen Hobeln gleich, die Mulden der Thäler, welche sie durchwandern, immer tiefer aus.

Wohin wir in der uns umgebenden Natur auch blicken, überall erkennen wir die Wirkungen der Sonnenstrahlen. Bald sind es Wirkungen von Strahlen, welche jetzt eben zu uns kommen oder vor Kurzem zu uns gekommen sind, bald solche von Strahlen, welche vor Jahrtausenden von unserer Erde aufgenommen wurden.

In der Sonnenanbetung der Völker des Orients und den Mythen unserer Altvorderen liegt somit eine reiche Fülle von richtigem Ahnen der Bedeutung der Sonne für die Erde und ihre Bewohner.

Wunderbarer Weise hat schon der Begründer der mechanischen Wärmetheorie, der deutsche Arzt Julius Robert Mayer[1]), beim Beginn seiner Betrachtungen diese wichtigen Beziehungen der Sonne zur Erde vollständig klar erkannt. Manche Consequenz seiner kühnen Speculationen ist erst in neuerer und neuester Zeit durch genauere Beobachtungen bestätigt worden.

2. Die Energiemenge, welche die Sonne der Erde zusendet.

Die Messung des Betrages der Energie oder Arbeitsgrösse, welche die Erde von der Sonne in einem gegebenen Zeitraume empfängt, geschieht dadurch, dass man eine mit Russ vollständig geschwärzte Fläche den senkrechten Strahlen der Sonne aussetzt und die Wärmemenge misst, welche auf diese Weise in einem bestimmten Zeitraume an Stelle der vollständig aufgesaugten Sonnenstrahlen erzeugt wird.

Die Messung dieser Wärmemenge ist deshalb mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, weil die Sonnenstrahlen, ehe sie die absorbirende Fläche erreichen, durch das Luftmeer hindurchgehen müssen und dort bereits eine beträchtliche Absorption erfahren.

Insbesondere sind es die verschiedenen Formen des Wassers und der geringe Antheil Kohlensäure, welche in der Atmosphäre enthalten sind, die vorzugsweise einen beträchtlichen Theil der Sonnenstrahlen verschlucken, ehe das Sonnenlicht die Erdoberfläche erreicht. Ausserdem setzt sich die Temperaturerhöhung, welche ein solches zur Messung der Sonnenwärme bestimmtes Instrument erfährt, aus zwei entgegengesetzt wirkenden Theilen zusammen. Die vom Instrumente aufgenommene Energie der Sonnenstrahlen veranlasst eine Temperaturerhöhung; die unvermeidliche Wärmestrahlung, die Leitung und die Fortführung von Wärme durch Luftströmungen (Wärmeconvection) bewirkt unausgesetzt Wärmeverluste.

---

[1]) Mayer, Beiträge zur Dynamik des Himmels. Heilbronn 1848.

welche an der Grenze der Atmosphäre einem Quadratcentimeter Fläche in einer Minute von der Sonne zugestrahlt werden, zu bestimmen, rühren von John Herschel (1838 am Cap der guten Hoffnung) und von Pouillet[1]) her.

In neuerer Zeit sind unter Zuhülfenahme der bedeutenden Fortschritte der physikalischen Methodik diese Versuche in sehr grossem Umfange von Crova[2]) und von Violle[3]) wiederholt worden. Der Einfluss der Absorption in der Atmosphäre ist dadurch berücksichtigt worden, dass die Versuche bei verschiedenen Sonnenhöhen angestellt worden sind. Die verschiedenen Längen der von den Strahlen in der Atmosphäre durchlaufenen Wege sind nach einer bekannten von Lambert gegebenen Formel und die Grösse der Absorption schliesslich unter Berücksichtigung der Dichte der einzelnen absorbirenden Schichten bestimmt worden. Da sich jedoch auf diese Weise der Einfluss des schwankenden Wasserdampfgehaltes der Atmosphäre nicht ausreichend ermitteln liess, so hat Violle Versuche in verschiedenen Höhen über der Erdoberfläche angestellt, und zwar auf dem Gipfel des Montblanc (4810 m), auf dem Plateau des Grands-Mulets (3050 m), am Fusse des Glacier de Bosson (1200 m) und in der Nähe von Paris in der Höhe von 60 m über dem Meeresspiegel. Auch die Wärmeverluste durch Strahlung, Leitung, Wärmeconvection etc., sowie die Menge der wirklich aufgenommenen Wärme wurden sorgfältig gemessen. Auf diese Weise erhielt Violle für die Solarconstante S den Werth:

$$S = 0{,}00254 \text{ Calorien}$$ [4]),

d. h. an der Grenze der Atmosphäre wird in jeder Minute von einer Fläche von einem Quadratcentimeter Grösse eine Wärmemenge aufgenommen, welche genügen würde, um 2,54 g Wasser um 1⁰ Celsius zu erwärmen. Von dieser Wärmemenge gelangen nur 94 Proc. bis auf den Gipfel des Montblanc, 89 Proc. bis zu den Grands-Mulets, 79 Proc. bis in eine Höhe von 1200 m und 68 Proc. bis in eine Höhe von 60 m über dem Meeresspiegel. Der Rest wird von der Atmosphäre und zwar, wie man sieht, hauptsächlich von den unteren wasserdampfhaltigen Schichten derselben absorbirt. Diese hier mitgetheilten Zahlen gelten für ausgewählt schöne wolkenfreie Tage. Wenn die Sonnenstrahlen von Wolken auf-

---

[1]) Pouillet, 1838, Mémoire sur la chaleur solaire, sur les pouvoirs rayonnants et absorbants de l'atmosphère et sur la température de l'espace. Comptes rendus Bd. VI und VII.

[2]) Crova (1877), Mesure de l'intensité calorifique des radiations solaires etc. Ann. de chim. et de phys. 5. Ser. Bd. XI, S. 433 bis 520.

[3]) Violle (1877), Mém. sur la temp. moyenne de la surface du soleil. Ann. de chim. et de phys. 5. Ser. Bd. X, S. 289 bis 361 und (1879) Bd. XVII, S. 391 bis 429.

[4]) Pouillet hatte für dieselbe Grösse S den Werth 0,00176 Calorien gefunden; Crova fand 0,00232, Forbes sogar 0,00282.

gehalten werden, gelangt ein viel kleinerer Bruchtheil bis an die Oberfläche der Erde.

Auch diese zur Zeit beste Bestimmung der Solarconstante durch Violle kann jedoch nur als ein angenäherter Mittelwerth gelten, da es neuerdings durch Versuche von O. Frölich[1]) wahrscheinlich geworden ist, dass die von der Sonne der Erde zugestrahlte Energiemenge durchaus nicht constant, sondern zu verschiedenen Zeiten, vielleicht je nach der Zahl der Sonnenflecke, verschieden gross ist[2]).

Diese der Erde zugesendete Wärmemenge ist in der That ausserordentlich gross. Dieselbe würde genügen, um in jeder Minute eine Eisschicht von 0,337 mm Dicke zu schmelzen.

Ein Eisparallelepiped von 1 qcm Grundfläche und x cm Dicke wiegt x . 0,95 g, da 0,95 das specifische Gewicht des Eises ist. Um diese Eismenge zu schmelzen, sind:

$$x . 0{,}95 \times 79{,}25 \text{ Grammcalorien}$$

erforderlich. Auf 1 qcm Fläche fallen in einer Minute 2,54 Grammcalorien, demnach wäre die Sonne an der Grenze der Atmosphäre im Stande, in jeder Minute eine Eisschicht von

$$x = \frac{2{,}54}{0{,}95 \times 79{,}25} \text{ cm oder } \frac{2{,}54 \times 10}{0{,}95 \times 79{,}25} = 0{,}337 \text{ mm}$$

Dicke zu schmelzen.

Nach Herschel sollte diese Eisschicht 0,192 mm und nach Pouillet's Messungen 0,179 mm dick sein.

. Die Erde wendet der Sonne eine Fläche zu, welche man nahezu gleich dem Inhalte eines grössten Kreises der Erde setzen kann. Der Inhalt eines solchen Kreises beträgt ungefähr

$$12750 \times 10^{14} \text{ qcm.}$$

Demnach empfängt die Erde in einem Jahre von der Sonne

$$12750 \times 10^{14} \times 60 \times 24 \times 365{,}25 \times 0{,}00254 \text{ Calorien} = 1{,}703 . 10^{21} \text{ Calorien.}$$

Diese Wärmemenge ist:

$$\frac{12750 \times 10^{14} \times 0{,}00254 \times 425}{60 . 75} = 305\,900\,000\,000\,000$$

continuirlich wirkenden Pferdestärken äquivalent. Angesichts dieser enormen Zahlen darf man sich über die mannigfaltigen und gewaltigen Wirkungen des Sonnenlichtes auf der Erdoberfläche nicht mehr wundern.

---

[1]) O. Frölich (1884), Messungen der Sonnenwärme. Ann. der Phys. und Chem. Bd. XXI, S. 1 bis 3.

[2]) Vergl. auch Förster, Ueber den Einfluss der elfjährigen Sonnenfleckenperiode auf tellurische Erscheinungen. Astr. Nachr. Nr. 2545.

3. Die von der Sonne überhaupt ausgesendete Energiemenge.

Wir haben keine Ursache anzunehmen, dass die Sonne bei Aussendung ihrer Strahlen die Erde irgendwie bevorzuge. Die Sonne wird vielmehr nach allen Richtungen im Raume genau dieselbe Wärmemenge senden. Denken wir uns nun vom Sonnenmittelpunkte aus durch den Erdmittelpunkt eine Hohlkugel construirt, so bildet der Durchschnitt dieser Kugel mit der Erde einen Kreis, dessen Fläche nur den 2173millionsten Theil dieser ganzen Hohlkugel ausmacht [1]). Dieser nahezu verschwindende Bruchtheil der fortdauernd von der Sonne ausgegebenen Energie ist es nun, welcher fast ausschliessliche Ursache aller Lebens- und Bewegungserscheinungen ist, die sich auf der Oberfläche unseres Planeten abspielen.

Die von der Sonne unausgesetzt abgegebene Wärmemenge ist eine geradezu ungeheuerliche. Jeder Quadratmeter der Sonnenfläche strahlt nämlich, wenn man die Violle'sche Angabe über die Solarconstante benutzt, in jeder Minute

1 159 000 Calorien

aus, und diese Wärmeausgabe ist der fortwährenden Arbeitsleistung von

109 500 Pferdestärken

äquivalent.

Man findet diese Grösse, wenn man die auf den Meter reducirte Solarconstante mit dem Quadrate der Entfernung beider Oberflächen, ausgedrückt in Sonnenhalbmessern, multiplicirt. Die mittlere Entfernung des Sonnen- und Erdmittelpunktes beträgt 23 307 Erdradien, der Durchmesser der Sonne 108,6 Erdradien, die Entfernung beider Oberflächen in Sonnenradien gemessen, somit: $\frac{23\,198}{108{,}6}$.

Demnach strahlt jeder Quadratmeter der Sonnenoberfläche in einer Minute:

$$25{,}4 \times \left(\frac{23\,198}{108{,}6}\right)^2 = 1\,159\,000 \text{ Calorien}$$

aus.

Eine 1 m dicke Wasserschicht, welche pro 1 qm Bodenfläche 1000 kg wiegt, würde in einer Minute um ungefähr 1160° C. erwärmt werden. Diese

---

[1]) Die Fläche eines grössten Kreises der als Kugel gedachten Erde verhält sich zur Fläche einer Hohlkugel, deren Radius der mittlere Abstand des Sonnenmittelpunktes vom Erdmittelpunkte ist, wie:

$$\frac{r^2 \pi}{4 R^2 . \pi} = \frac{1}{4 . 23307^2} = \frac{1}{2\,173\,000\,000}.$$

Wärmemenge würde ausreichen, um in jeder Minute eine ungefähr 15 m dicke Eisschicht zu schmelzen. Die von jedem Quadratmeter der Sonnenoberfläche in einer Secunde ausgegebene Energiemenge beträgt hiervon $\frac{1}{60}$. Nun ist aber eine in einer Secunde abgegebene Calorie der Arbeit von $\frac{425}{75}$ Pferdestärken äquivalent.

Demnach entspricht der Energieverlust, welchen jeder Quadratmeter der Sonnenoberfläche durch Strahlung erleidet, der unausgesetzten Thätigkeit von:

$$\frac{1159000 \times 425}{60 \times 75} = 109500 \text{ Pferdestärken.}$$

Die Sonnenoberfläche ist 11940 mal so gross als die der Erde, die Erdoberfläche beträgt: $5,1 \times 10^{14}$ qm, ein Jahr enthält: $60 \times 24 \times 365,25$ Minuten. Die Sonne giebt somit überhaupt in einem Jahre die unermessliche Wärmemenge von:

$$1159000 \times 11940 \times 5,1 \times 10^{14} \times 60 \times 24 \times 365,25 = 3,71 \times 10^{30} \text{ Calorien}$$

ab.

Ein anderer immerhin ebenfalls verschwindender Bruchtheil der von der Sonne in ihren Strahlen fortwährend ausgesendeten Arbeitsgrösse wird von den anderen Planeten, den Asteroiden, den Cometen und sonstigen Gliedern unseres Sonnensystemes aufgefangen. Der Gesammtbetrag dieses Theiles dürfte jedoch kaum zehnmal so gross sein, als der, welcher die Erde trifft.

Der weitaus grösste Theil dieser über alle menschlichen Begriffe grossen Arbeitsmenge wird anscheinend in den Weltraum zerstreut und scheint unserem Sonnensystem verloren zu gehen. Da nun die tagtägliche Erfahrung uns unausgesetzt darauf hinweist, für jede Ursache eine entsprechende Wirkung zu suchen, so liegt einerseits die Frage nahe: Was geschieht im grossen Gesammthaushalte des Weltalls mit dieser von der Sonne zerstreuten ungeheuren Menge von Energie? Geht sie nutzlos in den unendlichen Raum hinaus? Kehrt dieser Kraftstrom endlos auf irgend einem Wege zu seiner Quelle zurück?

Ebenso drängt sich die Frage mit zwingender Gewalt auf: Muss bei solch einer ungeheuerlichen Verschwendung von Wärme und Licht die Sonne nicht allmählich erkalten, weil selbst der grösste Vorrath an Energie doch endlich einmal erschöpft werden würde?

Die nothwendige Folge einer Abnahme der unserer Erde von der Sonne zugesendeten Energiemengen würde es sein, dass die ewigen Eisfelder der arctischen Zonen allmählich sich mehr und mehr ausbreiten und, unwiderstehlich vorrückend, alles Leben auf der Erde immer enger am Aequator zusammendrängen müssten, um es schliesslich, noch ehe mit dem Erlöschen der Sonnenstrahlen die ewige Nacht begonnen, unter einer eisigen Decke zu begraben.

4. Ist eine Abnahme der Sonnenwärme nachweisba

Leicht könnte nach dem im vorhergehenden Abschnitte Auseina gesetzten die Vermuthung entstehen, dass eine so ausserordentlich s Energieausgabe der Sonne in nicht zu langer Zeit eine merkliche Abn der unserer Erde von der Sonne zugesendeten Energiemenge nacl ziehen müsse, dass also das Ende alles Lebens auf der Erdoberfläc absehbarer Zeit bevorstehe.

Ob die Menge der unserer Erde von der Sonne zugesendeten Wi menge in historischen Zeiten sich geändert habe, kann jedoch nicht gewiesen werden.

Vielfach hat man geglaubt, dass die Unveränderlichkeit der tationsgrenzen ein Beweis dafür sei, dass die Temperatur der oberfläche sich nicht geändert habe. Es ist ziemlich sicher, dass wesentliche Verschiebung der geographischen Verbreitung der Pfl und Thiere nicht stattgefunden hat, seitdem wir zuverlässige Nachri darüber haben. Die Grenze des Weines und Oelbaumes und die der men liegt in der Hauptsache noch heute da, wo sie sich zur Zeit Hon befunden hat, und ebenso liegt in Frankreich und Deutschland die G des Weinstocks noch in denselben Gegenden, wo sie vor tausend Ja sich befand. Aber selbst diese scheinbare Unveränderlichkeit, für d übrigens sehr schwer ist ganz zuverlässige Beweise beizubringen, gev leistet die Unveränderlichkeit der Oberflächentemperatur der Erde n denn wir wissen aus den Untersuchungen Darwin's und der Vert seiner Richtung, dass alle Organismen die Fähigkeit besitzen, sich änderten Lebensbedingungen bis zu einem gewissen Grade anzupa

Allerdings könnte man darauf verweisen, und dies ist z. B. Blandet[1]) geschehen, dass auch in den arktischen Regionen, w heute vollständig vergletschert sind, Fossilien gefunden werden, w andeuten, dass ehemals auch in jenen Gegenden eine Flora und F existirt habe, wie sie jetzt nur in beträchtlich wärmeren Theilen un Erde vorkommt. Die Kohle, welche in Grönland gefunden worden scheint aus denselben Baumfarren entstanden zu sein, welchen die K unserer Gegenden ihre Entstehung verdankt. Blandet glaubt, ehemals eine Sonne von erheblich grösserem Durchmesser auch polaren Regionen unserer Erde beträchtliche Wärmemengen zugese habe. Mit der allmäligen Verkleinerung des Sonnendurchmessers wü jene Gegenden immer weniger Wärme empfangen haben. Während s früher die Thier- und Pflanzenwelt auf der Erdoberfläche eine grö Gleichförmigkeit gezeigt habe, fänden jetzt die Pflanzen, welche ehe die ganze Erde bedecken konnten, nur noch in der heissesten, äquatori

---

1) Blandet, Compt. rend. Bd. 95, S. 981.

zu wesentlich anderen, neuen Formen entwickelt.

Es lässt sich gegen diese Ausführung jedoch einwenden, das jenen ungemein fern liegenden Zeiten auch die Eigentemperatur Erde möglicherweise eine höhere gewesen ist und daher noch von Einf auf die Wärmeverhältnisse an ihrer Oberfläche sein konnte.

Es sind jedoch auch Vermuthungen laut geworden, dass die Erd oder Erdbahn ehemals eine andere Richtung gehabt habe und daher Theile der Erde, welche jetzt nur unter einem sehr spitzen Winkel den Sonnenstrahlen getroffen werden, vordem grössere Wärmemengen der Sonne empfangen hätten.

Auch aus der Constanz der Dauer der Zeit, welche unsere E braucht, um sich einmal um ihre Axe zu drehen, also aus der unverän ten Länge eines Tages, hat man auf die Unveränderlichkeit der Ob flächentemperatur unseres Planeten zu schliessen gesucht. Hätte d Temperatur eine Erniedrigung erlitten, so müsste eine Volumvermin rung unseres Planeten und dadurch eine Abnahme seiner Rotationsda eingetreten sein.

Durch die Reibung der Fluthwellen an der Erdoberfläche geht aufhörlich kinetische Energie der Erde verloren [1]), und hierdurch eine Vergrösserung der Rotationsdauer der Erde bewirkt werden. Be Vorgänge, Abkühlung der Erde und Fluthreibung, wirken somit einan entgegen, und aus den Veränderungen der Länge des Tages kann somit nicht schliessen, dass eine Abkühlung der Erde stattgefund habe oder nicht eingetreten sei.

Aus alten Sonnenfinsternissen hatte Laplace [2]) berechnet, d sich die Länge eines siderischen Tages seit 720 v. Chr. Geb. nicht $\frac{1}{10\,000\,000}$ seiner Länge geändert habe. Der grosse Astronom glaub diesen Schluss aus der Uebereinstimmung seiner Dynamik der mittler Bewegung des Mondes mit den Beobachtungen ziehen zu dürfen. I Jahre 1853 jedoch wies Adams in diesem Theile des Laplace'sch Werkes einen Fehler nach. Im Jahre 1859 theilte er Delaunay mi dass der Mond in einem Jahrhundert um 5,7″ in seiner Bahn vor de theoretisch berechneten Orte in Bezug auf einen Erdmeridian sich befind Delaunay [3]) bestätigte dieses Ergebniss und erklärte diese Erscheinung durch eine Verlangsamung der Erdrotation durch die Ebbe- und Fluth bewegung. Adams berechnete nunmehr den Einfluss der Fluthreibung

---

[1]) Mayer, Mechanik der Wärme, S. 210.

[2]) Laplace, Mécanique céleste, Bd. II, S. 347, Bd. III, S. 176, Bd. V, S. 3

[3]) Delaunay, Compt. rend. Bd. LXI, S. 1023 bis 1032. Zuerst hat R. Mayer in seiner Abhandlung: „Beiträge zur Dynamik des Himmels, 1848“ auf diesen Umstan aufmerksam gemacht.

ıiben würde, 22 Secunden betragen müsse[1]). Hansen[2]) berechnete s seiner Theorie der Mondbewegung für die Abnahme der Dauer einer ndrehung der Erde um ihre Axe einen um die Hälfte geringeren Be- ıg; nach ihm hat seit Hipparch die Dauer jedes Sterntages um $\frac{1}{84}$ itsecunde, die Dauer eines Jahrhunderts um eine halbe Viertelstunde genommen.

Diese Zunahme der Dauer einer Umdrehung der Erde um ihre Axe nn aber ausser in der Wirkung von Ebbe und Fluth auch in einer ibung an einem widerstehenden Mittel, welches im Weltraume vorhan- n ist, zum Theil begründet sein, worauf schon Hansen hingewiesen hat.

Thomson[3]) hat gezeigt, dass die Zunahme der Erdrotation durch ı säculare Abkühlung der Erde dieser Verlangsamung durch Fluth- bung nur in untergeordneter Weise entgegenwirkt.

So viel allerdings erkennt man leicht, dass jedenfalls kein merklicher ckgang der Sonnenwärme in historischen Zeiten stattgefunden hat, dass nit eine nahezu vollkommene Unveränderlichkeit der bestehenden Ver- tnisse auf Jahrtausende hinaus gesichert ist.

Diese Thatsache hat viele Naturforscher veranlasst, die Frage auf- verfen, ob nicht in der Natur Vorkehrungen getroffen seien, durch lche die Abnahme der Sonnenenergie verhindert werde. In den nach- henden Capiteln beschäftigen wir uns mit denjenigen Untersuchungen, lche behufs Beantwortung dieser Frage von einer Anzahl der hervor- ;endsten Gelehrten angestellt worden sind.

5. Die Hypothese von Newton, Buffon, Mayer und Waterston.

In früheren Zeiten betrachtete man die Sonne als eine ungeheure Flammen stehende Masse; man hielt demnach das Centralgestirn unseres stems für den Herd unausgesetzt wirkender chemischer Processe von ıserordentlicher Heftigkeit. Es ist jedoch wiederholt darauf aufmerk- n gemacht worden, dass, wenn es nur chemische Vorgänge, Verbrennun- ı wären, die unausgesetzt die enormen Energiemengen lieferten, welche rch die Sonnenstrahlen in den Weltraum zerstreut werden, alsdann in hältnissmässig kurzer Zeit die Sonne ausgebrannt und ihre Energie- räthe erschöpft sein müssten. Von allen uns bekannten Körpern liefert

---

1) Vergl. Thomson und Tait, Theoretische Physik. Deutsch von Helmholtz ı Wertheim, Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn. §§. 276, 405, 830.

2) Vergl. Hansen, Ber. d. Kgl. Sächs. Gesellsch. d. W. 1863, Bd. 15, S. 1 bis 9.

3) Thomson, a. a. O. S. 402.

nun an, die ganze Masse der Sonne bestände aus in richtigem Verhält-
nisse gemischtem Knallgase, so findet man durch eine verhältnissmässig
einfache Rechnung, dass diese durch die Verbrennung erzeugte Wärme
nur 1720 Jahre ausreichen würde, den Energieverlust der Sonne durch
Strahlung zu decken.

Wenn sich nämlich 18 kg Knallgas zu Wasserdampf verbinden,
werden 58200 Calorien entwickelt.

Die Masse der Sonne ist 324400 mal so gross, als die der Erde,
die Erdmasse beträgt:

$$1{,}0828413 \times 10^{21} \times 5{,}6 \times 1000 \text{ kg}.$$

Demnach wäre die Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn
Knallgasmenge von der Grösse der Sonnenmasse zur Verbrennung
langte, gleich:

$$\frac{324400 \times 1{,}083 \times 5{,}6 \times 10^{24} \times 58200}{18} = 6{,}36 \times 10^{33} \text{ Calorien}$$

In einem Jahre giebt die Sonne eine gesammte Wärmemenge
welche (vergl. Seite 815) gleich

$$1159000 \times 60 \times 24 \times 365{,}25 \times 11940 \times 50995 \times 10^{\ldots}$$
$$= 3{,}71 \times 10^{30} \text{ Calorien ist.}$$

Dividirt man das obere Product durch das untere, so findet man
Anzahl Jahre, für welche die durch Verbrennung des Knallgases ge-
Wärmemenge ausreichen würde, und diese ist 1720 Jahre.

Eine ähnliche Rechnung hat W. Thomson angestellt, bei
er voraussetzte, die Masse der Sonne bestehe aus Kohlenstoff; man
alsdann, dass der Energievorrath unseres Centralgestirnes in diesem
in ungefähr 4200 Jahren erschöpft sein würde. Wenn man
leicht sich vorstellen könnte, dass auf der Sonne nicht nur alle Verbindun-
gen in ihre Elemente, sondern in Folge der ausserordentlich hohen Tem-
peratur, welche voraussichtlich das Innere der Sonne besitzt,
Stoffe, welche wir jetzt als Elemente ansehen, in noch einfachere Be-
theile zersetzt würden und demgemäss noch beträchtlich grössere Me-
potentieller Energie in der Form von chemischer Verwandtschaft vor-
den wären, so würde doch immerhin schon in historischen Zeiten
beträchtliche Abnahme des Energievorrathes stattfinden müssen[1].

Schon Newton[2], welcher bekanntlich annahm, dass die Lichtstrah-
len aus materiellen Theilchen beständen, welche von dem leuchtenden
Körper ausgesendet würden, glaubte, dass die Kometen mit der
in die Sonnenmasse hineinstürzten und dass dadurch der durch

[1] Diese letzte Ansicht hat z. B. vorübergehend in Secchi einen Vertreter
den. Man vergl. Secchi, Die Sonne, 1. Aufl. 1882, S. 600.

[2] Newton, Philosophiae naturalis principia mathematica, lib. III, Prop.
Editio princeps, Lond. 1687, S. 505 ff.

Dieselbe inzwischen nahezu vollständig vergessene Idee ist späterhin
ıch von dem französischen Naturforscher Buffon wieder ausgesprochen
orden, welcher sich ebenfalls die Sonne als den Herd eines grossartigen
erbrennungsprocesses dachte, welchem durch in die Sonne hineinstürzende
ometen fortwährend neues Brennmaterial zugeführt werde.

Späterhin hat Mayer[1]), der berühmte Begründer der mechanischen
ärmetheorie, und einige Zeit nach ihm Waterston[2]) denselben Grund-
edanken in einer anderen etwas annehmbareren Form wieder vor-
ebracht. Mayer und Waterston setzten einen unaufhörlichen Sturz
on Meteorsteinen und anderen Himmelskörpern in die Sonnenmasse vor-
us und wiesen darauf hin, dass der Verlust von Sonnenwärme durch die
eträchtlichen Wärmemengen gedeckt werden könne, welche entstehen,
enn die kinetische Energie der mit fabelhafter Geschwindigkeit auf der
onnenoberfläche ankommenden Meteoriten dort in Wärme umgesetzt
erde[3]).

Dass unvergleichlich viel mehr Meteorsteine auf die Sonne fallen
nüssen, als auf die Erde, ist wohl begreiflich, da die Sonne in Folge ihrer
rösseren Masse eine viel grössere Anziehungskraft ausübt. Die Rechnung
ber lehrt, dass, wenn man den gesammten Energieverlust der Sonne auf
iese Weise decken wollte, es erforderlich wäre, dass in jeder Secunde auf
eden Quadratmeter der Sonnenoberfläche 3 g Masse fielen.

Gegen diese Hypothese muss zunächst eingewendet werden, dass,
venn so ausserordentlich viel kosmische Masse unausgesetzt auf die Sonne
iele, der ganze Weltraum von solchen nach allen Richtungen hin sich
ewegenden kleinen Weltkörpern erfüllt sein müsste. In einer hin-
eichend grossen Entfernung von der Sonne, in welcher ihre Anziehungs-
raft noch nicht merklich wäre, müssten sich ebenfalls solche Körper be-
inden, von ihnen könnten aber nur diejenigen in das Anziehungsbereich
ler Sonne gelangen und später auf dieselbe fallen, welche sich in einer
assenden Richtung bewegen. Da man aber die Masse berechnet hat,
welche in einer bestimmten Zeit auf die Sonne fallen muss, um durch die
Umsetzung ihrer lebendigen Kraft den jährlichen Energieverlust der Sonne
zu decken[4]), so kann man nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit auch
diejenigen Massenquantitäten berechnen, welche sich in einer bestimmten
anderen Richtung, z. B. nach der Erde hin, bewegen. Man findet auf
diese Weise, dass alsdann auch auf unsere Erde unausgesetzt ein förm-

---

[1]) Mayer, Beiträge zur Dynamik des Himmels, 1848.

[2]) Waterston, Transactions of the Roy. Soc. of Edinburgh, 1853, Bd. 20.

[3]) Vgl. Waterston, On certain inductions with respect to the head engendered by the possible fall of a meteor into the sun etc. Phil. Mag. 4. Ser. Bd. 19, S. 338 (1860).

[4]) Es ist dies ungefähr $\frac{1}{66}$ von der Masse der Erde.

licher Hagel kosmischer Massen niederfallen müsste. Und zwar würde derselbe alsdann so stark sein, dass die hierdurch entwickelte Wärme genügte, um die Temperatur der Erdoberfläche bis ziemlich zur Siedehitze des Wassers zu erwärmen[1]. Wenn nun auch vermuthlich die Zahl der im Laufe eines Tages auf die Erde niederfallenden Meteoriten und die Menge des niederfallenden kosmischen Staubes viel beträchtlicher ist als man bisher gedacht hat, so berechtigt uns doch nichts, eine solche Häufigkeit derartiger Sendboten aus dem Weltraume anzunehmen, wie man sie zulassen müsste, wenn der Ersatz der ausgestrahlten Energie der Sonne ausschliesslich auf die Weise stattfinden sollte, in welcher Mayer und Waterston sich dies vorstellen.

Durch diesen Sturz so beträchtlicher Mengen kosmischer Masse auf die Sonne würde auch fortwährend die Masse unseres Centralgestirns eine Vergrösserung erfahren; dadurch würde ihre Anziehungskraft vergrössert und die Umlaufszeit der Planeten verringert werden. W. Thomson hat berechnet, dass die hierdurch bewirkte Abnahme des tropischen Jahres ungefähr $\frac{1}{4000}$ betragen würde. Ein Zeitraum von 4000 Jahren, gemessen nach der Länge unseres jetzigen Jahres, würde nur 3999 Jahre und 6 Monate enthalten haben. Dies ist aber im höchsten Grade unwahrscheinlich, da sich sonst erheblichere Differenzen bei der Nachrechnung von Finsternissen ergeben müssten, über die man in den Berichten der ältesten Culturvölker, z. B. der Chinesen, noch zuverlässige Nachrichten findet. Es ist vielmehr (vergl. Anmerkung zu S. 818) nachgewiesen worden, dass die Länge des Jahres um einen geringfügigen Betrag zugenommen hat.

6. Die Theorie von W. Thomson.

Um diese doppelte Schwierigkeit zu umgehen, hat Thomson[2] angenommen, dass die kosmischen Massen, welche auf die Sonnenoberfläche fallen, nicht im ganzen Weltraume gleichmässig vertheilt seien, sondern hauptsächlich von der sehr verdünnten kosmischen Masse herrühren, welche nach Art einer vorzugsweise in der Richtung des Sonnenäquators ausgedehnten Linse die Sonne umgiebt, und welche von uns als Thierkreis- oder Zodiakallicht wahrgenommen wird. Man muss sich alsdann diese linsenförmige Masse als aus einer grossen Menge getrennter einzelner Körper bestehend vorstellen und annehmen, dass dieselben entweder durch gegenseitige Zusammenstösse plötzliche, oder durch Reibung an einem widerstehenden Mittel allmähliche Verminderungen ihrer Bahn-

---

[1] Die betreffenden Rechnungen findet man in einer Abhandlung von Thomson, Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh, Bd. 21, S. 57 und S. 63.

[2] Thomson, Edinburgh Transact. Bd. 21 (1854), S. 63.

chliesslich in dieselbe hineinfallen. Auf der Sonnenoberfläche angelangt, würden sie nur die Geschwindigkeit behalten, welche die Sonnenoberfläche ım Eintrittspunkte besitzt. Da nun aber ein in der Nähe der Sonnenoberfläche kreisender kleiner Planet eine viel grössere Bahngeschwindigkeit besitzen muss, als ein Punkt der Sonnenoberfläche, so würde der grösste Theil der kinetischen Energie eines solchen kleinen Planeten sich bei der Vereinigung mit der Sonnenmasse in Wärme umsetzen.

Die Einwände, welche man der vorher erwähnten Hypothese von Mayer und Waterston entgegenstellen konnte, lassen sich allerdings gegen die Thomson'sche Theorie nicht mit gleichem Gewichte vorbringen; und die beiden Einwendungen, welche man machen könnte, dass nämlich in Folge einer allmählichen Vermehrung der Masse der Sonnendurchmesser sich vergrössern und wegen der Zunahme des Trägheitsmomentes die Dauer einer Rotation der Sonne um ihre Axe zunehmen müsste, können beide durch Beobachtungen nicht kontrollirt werden.

In 4000 Jahren würde der Durchmesser der Sonne um ungefähr $\frac{1}{10}$ Bogensecunden zunehmen; genaue Beobachtungen des scheinbaren Durchmessers der Sonne besitzen wir aber seit kaum länger als 100 Jahren. Auch sind in Folge der eigenthümlich wallenden Beschaffenheit des Sonnenrandes kleine Veränderungen des Durchmessers überhaupt nicht leicht wahrnehmbar.

Die Rotationsdauer der Sonne um ihre Axe ist überhaupt noch nicht sicher bestimmt, da sie nur aus der Bewegung der Sonnenflecken abgeleitet werden kann und diese selbst wieder eine erhebliche, in verschiedenen Abständen vom Aequator verschiedene Eigenbewegung haben. Selbst wenn also die Veränderung der Rotationsdauer der Sonne in einem Zeitraume von einem Jahrhundert 2 bis 3 Stunden betrüge, so würde diese Zunahme für uns noch nicht bemerklich sein.

Ein gewichtiges Bedenken gegen die Thomson'sche Hypothese hat sich jedoch aus den Untersuchungen ergeben, welche Leverrier[1]) über die Ursache gewisser Störungen des Planeten Mercur angestellt hat. Er prüfte bei dieser Gelegenheit, ob diese Störungen nicht von Asteroïden herrühren könnten, welche in der Zone des Zodiakallichtes vorhanden wären. Die Rechnung ergab jedoch, dass man dem Zodiakallicht keine sehr beträchtliche Masse zuschreiben dürfe, dass jedoch ein einzelner zwischen Sonne und Mercur befindlicher Planet, wenn er existirte, diese Störungen erklären würde[2]). Damit darf man wohl auch die Thomson'sche Anschauung als unzulänglich bei Seite legen.

---

[1]) Étude des perturbations de la planète Mercure. Ann. d. l'Observ. Bd. V.

[2]) Nach den Beobachtungen, welche während der letzten Sonnenfinsternisse angestellt worden sind, ist es sehr unwahrscheinlich geworden, dass zwischen Mercur und Sonne noch ein Planet von Bedeutung vorhanden ist.

7. Die Helmholtz'sche Contractionstheorie.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die saeculare Abkühlung der Erde hatte W. Thomson[1]) vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie aus sorgfältig untersucht, welche Wärmemenge bei dem Ballungsacte der Sonne entwickelt worden ist.

Er setzt, der Kant-Laplace'schen Hypothese folgend, ursprünglich eine kosmische Masse voraus, welche sich weit über die Grenzen des heutigen Sonnensystems, also bis über die Neptunsbahn hinaus, erstreckte und nimmt an, dass in diesem Vertheilungszustande die Masse, deren Grösse er gleich der Sonnenmasse annimmt, die Temperatur des absoluten Nullpunktes (— 274° C.) besessen habe.

Er bestimmt hierauf die Wärmemenge, welche der Arbeit der Gravitation äquivalent ist, die geleistet wird, wenn sich diese Masse bis auf das heutige Volumen der Sonne zusammenzieht. Er findet auf diese Weise eine enorme Wärmemenge, durch welche die Sonnenmasse, selbst wenn ihre specifische Wärme sehr beträchtlich wäre, auf eine fabelhafte Temperatur gebracht werden müsste.

Diese Betrachtungsweise hat Helmholtz[2]) angewendet und auf dieselbe eine neue und ungemein ansprechende Theorie von einem theilweisen Ersatze der durch Strahlung verloren gehenden Sonnenenergie gegründet. Wenn die Sonne nämlich durch Strahlung Wärme verliert, muss ihre Masse sich zusammenziehen. Während die Molekeln der Sonne bei dieser Zusammenziehung, dem Gesetze der Schwere folgend, sich dem Sonnenmittelpunkte nähern, leisten sie eine positive Arbeit. Diese Arbeitsgrösse muss sich in eine äquivalente Wärmemenge umsetzen, und diese wird die durch Strahlung verloren gehende Wärme entweder theilweise ersetzen, oder ihr gleich sein, oder gar sie übertreffen.

Bezeichnet M die Sonnenmasse, dQ den Wärmeverlust, welchen die Sonnenmasse in der unendlich kleinen Zeit dt erleidet, und dT die Temperaturverminderung, welche die Sonne in der Zeit dt erfährt, so ist:

$$M \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dt$$

der Wärmeverlust der Sonne in der Zeit dt.

Nun entspricht aber einer Temperaturerniedrigung dT der Sonne eine unendlich kleine Contractionsarbeit, dieselbe sei

$$\alpha \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dt.$$

---

[1]) Thomson, Physical considerations regarding the possible age of the suns heat. Phil. Mag. (1861), 4. Ser, Bd. XXIII, S. 158.

[2]) Die betreffenden Rechnungen findet man in: Helmholtz, Wissenschaftl. Vorträge, Heft 2 (1876), S. 134.

$$\frac{1}{J} \cdot \alpha \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dt$$

Wärmeeinheiten äquivalent.

Die Aenderung des Wärmeinhalts der Sonne dQ in der Zeit dt ist somit:

$$dQ = M \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dt - \frac{1}{J} \cdot \alpha \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dt \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad 1)$$

Je nach dem numerischen Betrage der Grösse α kann hiernach dQ positiv, Null oder negativ sein.

Helmholtz hat berechnet, dass selbst unter den ungünstigsten Voraussetzungen eine Verminderung des Sonnendurchmessers um 75 m im Jahre, also um eine Meile in ungefähr 100 Jahren, genügen würde, um den gesammten durch Strahlung herbeigeführten Wärmeverlust zu ersetzen [1]). Da einer Bogensecunde in dem mittleren Abstande der Sonne ungefähr eine Strecke von 98 Meilen entspricht, würde erst in 10000 Jahren diese Verminderung des Sonnendurchmessers einen merklichen Betrag annehmen. Mit dieser Zusammenziehung Hand in Hand würde eine sehr langsame Zunahme der Rotationsgeschwindigkeit der Sonne gehen, weil das Trägheitsmoment eine Verminderung erführe. Aber diese würden wir aus den bei Besprechung der Thomson'schen Theorie [2]) schon angeführten Gründen erst recht nicht wahrzunehmen im Stande sein.

Diese von Helmholtz aufgestellte Erklärung für die Erhaltung der Strahlungsenergie der Sonne kann kaum mehr eine Hypothese genannt werden; sie ist vielmehr eine nothwendige Folgerung aus Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie, deren Allgemeingültigkeit niemand bezweifelt.

Newcomb hat im Anschlusse hieran darauf hingewiesen, dass alsdann die Sonne, wenn ihre Wärmeausstrahlung ungeändert bliebe, in 5 Millionen Jahren auf die Hälfte ihres jetzigen Durchmessers zusammengeschrumpft sein würde.

8. Die Hypothese von William Siemens [3]).

In allerneuester Zeit hat ein Versuch, die Erhaltung der Sonnenenergie zu erklären, in den Kreisen der Astronomen und Physiker die

---

[1]) Diese Zahl bezieht sich jedoch noch auf den Pouillet'schen Werth der Solarconstante.

[2]) Vergl. S. 823.

[3]) Die Abhandlung: „On the Conservation of Solar Energy" wurde der Roy. Soc. of London am 20. Februar 1882 vorgelegt. Wir folgen hier hauptsächlich der Darstellung in der gleichnamigen Schrift, London, Macmillan 1883.

Geister lebhaft bewegt. Nicht nur der Umstand, dass diese Hypothese von einem der hervorragendsten Ingenieure und praktischen Physiker, Sir William Siemens, ausging, welcher sich durch eine grosse Zahl wichtiger Erfindungen und werthvoller Beobachtungen ausgezeichnet hatte, sondern auch die Neuheit und Originalität der seiner Hypothese zu Grunde liegenden Annahmen lenkte sofort die Aufmerksamkeit aller betheiligten wissenschaftlichen Kreise auf diesen neuen Versuch, den scheinbaren Widerspruch zu lösen, welcher zwischen dem Satze von der Constanz der Energie einerseits und der enormen Energieverschwendung des Centralgestirnes unseres Planetensystems andererseits besteht.

Die Siemens'sche Hypothese beruht auf folgenden Annahmen:

Erstens: Der zwischen den Weltkörpern befindliche Raum ist nicht leer, sondern mit ausserordentlich verdünnten Gasen und Dämpfen ausgefüllt, unter welchen sich Wasserdampf und dessen Bestandtheile, Stickstoff und verschiedene Kohlenwasserstoffe befinden.

Zweitens: Im Zustande ausserordentlicher Verdünnung werden diese Dämpfe durch strahlende Energie der Sonne in ihre Bestandtheile zerlegt (dissociirt).

Drittens: Die Umdrehung der Sonne um ihre Axe bewirkt, dass in die polaren Gebiete der Sonnenoberfläche derartige im Raume durch das Sonnenlicht dissociirte gasförmige Substanzen einströmen, und dass dieselben, nachdem sie an der Sonnenoberfläche verbrannt sind, in den äquatorialen Zonen wieder ausgeschleudert werden.

So überraschend anfänglich diese Forderungen erscheinen, so liegt doch keine derart ausserhalb der Grenzen der Möglichkeit, dass sie ohne Weiteres zurückgewiesen werden müsste.

Siemens ist auf seine Theorie durch die Beobachtungen geführt worden, dass die Sonnenflecken nicht auf allen Theilen der Sonne gleichmässig, sondern besonders häufig nur in zwei Zonen auftreten, welche rechts und links vom Aequator in nicht unbeträchtlichem Abstande von den Polen gelegen sind.

Nur selten treten Sonnenflecken auf in dem Raume von 0° bis 5° heliocentrischer Breite auf beiden Hemisphären, am häufigsten sind dieselben in den Zonen, welche sich von 5° bis 15° heliocentrischer Breite erstrecken. In den breiten Räumen zwischen dem 25. heliocentrischen Breitengrade und den Polen werden fast nie Sonnenflecken wahrgenommen. Diese Thatsache und das eigenthümliche Bild, welches uns die Sonnenflecken in stark vergrössernden Fernröhren darbieten, sowie eigenthümliche seitliche Verschiebungen, welche die Spectrallinien innerhalb der Sonnenflecken erfahren, haben mehr und mehr bei den Astronomen und Physikern die Meinung befestigt, dass man es in den Sonnenflecken mit Wirbelstürmen in der Sonnenatmosphäre zu thun habe, ähnlich denjenigen, durch welche in unregelmässigen Zwischenräumen die Schichten unseres Luftmeeres durch einander geschüttelt werden.

und ausserdem Strömungen auf der Sonnenoberfläche ansehen, welche vom Pole zum Aequator oder auch umgekehrt gerichtet sind.

Für Störungen des Wärmegleichgewichtes über einander lagernder Schichten würde die Ausstrahlung der Sonne in den Weltraum einen zureichenden Grund geben; für Strömungen auf der Sonnenoberfläche, deren Existenz kaum mehr bezweifelt werden kann [2]), muss irgend ein anderer Erklärungsgrund gesucht werden, und diesen glaubte Siemens in einer Einströmung von Gasmassen an den Polen und Ausschleuderung derselben am Aequator ermittelt zu haben.

Die Sonne vollendet eine Umdrehung um ihre Axe in einer Zeit von ungefähr 25 Tagen $4^1/_2$ Stunden, und da ihr Durchmesser nahezu $108^1/_2$-mal so gross ist als der unserer Erde, so ist die Geschwindigkeit, mit der sich Punkte der Sonnenoberfläche um die Axe bewegen, nahezu 4,41 mal so gross, als in gleichen Breiten die Tangentialgeschwindigkeit eines an der Erdoberfläche gelegenen Punktes.

Diese Geschwindigkeit, welche am Aequator der Sonne ungefähr 2 km pro Secunde beträgt und am Pole gleich Null ist, wird nicht ohne Wirkung auf die in der Nähe der Sonne befindlichen Gasmassen bleiben, von welchen Siemens annimmt, dass sie den zwischen den Himmelskörpern befindlichen Weltraum ausfüllen. Diese Wirkung der Rotation der Sonne um ihre Axe soll nun nach Siemens darin bestehen, dass diese verdünnten Gase aus dem Weltraume nach dem Pole hin angesaugt werden.

Während diese Gase im Weltraume vermuthlich eine Temperatur besitzen, die sich wenig über den absoluten Nullpunkt (— 274^0 C.) erhebt [3]), werden sich dieselben, je mehr sie sich der Sonnenoberfläche nähern, in Folge der Anziehung der Sonnenmasse mehr und mehr verdichten und dadurch ihre Temperatur erhöhen. Schliesslich wird eine Temperatur erreicht werden, bei welcher die Wiedervereinigung der bis dahin in ihre elementaren Bestandtheile zerlegten Verbindungen beginnt. Von diesem wirklichen Verbrennungsprocesse nimmt Siemens an, dass er in der leuchtenden Hülle der Sonne, in der sogenannten Photosphäre, stattfinde.

Die Temperatur dieser Lichthülle wird daher ungefähr gleich der Dissociationstemperatur des Wasserdampfes, also ungefähr gleich 2800^0 C.

---

[1]) Vergleiche: Reye, Wirbelstürme, Tornados und Wettersäulen. Hannover, Rümpler, 1877, S. 161 und Ritter, Anwendungen der mechan. Wärmetheorie auf kosmol. Probleme. Hannover, Rümpler, 1879, S. 1 u. s. f.

[2]) Die Existenz solcher Strömungen wird ganz neuerdings von Faye in Abrede gestellt.

[3]) Aus der lebhaften Ausstrahlung der Erdoberfläche, welche trotz der schützenden Atmosphäre stattfindet, und aus den tiefen Temperaturen, welche gelegentlich stattgefunden haben, schliesst man auf eine sehr niedere Temperatur des Weltraumes. Nach Gorschow sind in Sibirien am 30. Nov. 1871 z. B. — 63^0 C. beobachtet worden.

zu setzen sein. Diese zum Theil wieder gebildeten Verbindungen würden durch die bei der Vereinigung der Elemente frei werdende Verbindungswärme einen Ersatz für die Energieverluste bilden, welche die Sonne fortwährend durch ihre Strahlung in den Weltraum erfährt.

In der Richtung des Aequators würden alsdann diese durch Verbrennung auf der Sonnenoberfläche gebildeten Verbindungen wieder in den Weltraum hinausgeschleudert und zerstreut werden. Siemens nimmt an, dass durch diese äquatorialen Ausströmungen auch einzelne Partikelchen der specifisch schwereren Bestandtheile der Sonne, welche den eigentlichen Kern der Sonne bilden, mechanisch mit fortgerissen werden und erklärt auf diese Weise einen Theil jenes kosmischen Staubes, welcher, wie man neuerdings bemerkt hat, nicht zu selten auf unsere Erde niederfällt[1]. Das Zodiakal- oder Thierkreislicht glaubt Siemens ebenfalls diesem kosmischen Staube zuschreiben zu sollen und hält das Leuchten dieses Staubes theils für die Wirkung reflectirten Sonnenlichtes, theils für eine Phosphorescenz dieser kosmischen Substanz, oder für das Licht elektrischer Entladungen, welche von diesem durch Reibung elektrisirten Staube rückwärts nach der Sonne hin stattfinden.

Durch die Energie der Sonnenstrahlen werde alsdann eine Zersetzung der von der Sonne ausgeschleuderten und im Raume durch ihre Ausbreitung sehr stark verdünnten Verbindungen, des Wasserdampfes, der Kohlensäure und der Kohlenwasserstoffe, bewirkt. Dieser neuen Hypothese liegt somit der Gedanke zu Grunde, dass die den Weltraum erfüllende Masse einen Kreisprocess durchlaufe. Die von der Sonne in ihren Strahlen ausgesendete Energie werde im Weltraume zum Theil absorbirt und zur Zerlegung chemischer Verbindungen verwendet.

In Form von gegenseitiger Anziehung chemisch getrennter Elemente gelange in den polaren Einströmungen ein grosser Theil der früher von der Sonne in ihren Strahlen ausgesendeten Energie wieder zur Sonne zurück. Auf der Sonnenoberfläche werde die potentielle Energie chemischer Affinität wieder in Wärme umgesetzt. Die erzeugte Wärme werde aufs Neue als strahlende Energie in den Weltraum abgegeben, die auf der Sonne gebildeten chemischen Verbindungen aber werden als solche durch die äquatoriale Ausströmung in den zwischen den Himmelskörpern befindlichen Raum zurückgeführt.

Zur Unterstützung der Hauptpunkte seiner Theorie bezieht sich Siemens auf mehrere zum Theil ganz neue, noch wenig bekannte Beobachtungen. Als eine Bestätigung seiner Anschauungen betrachtet er es, dass mehrere bis jetzt unverständlich gebliebene Thatsachen verständlich werden würden, wenn man die Grundlagen seiner Theorie zugiebt.

---

[1]) Besonders hat Schwedoff in den Staubdecken des Schnees häufig Substanzen gefunden, welche er für kosmischen Ursprunges hält.

9. Ist der Weltraum mit verdünnten Gasen erfüllt?

Die erste der Siemens'schen Voraussetzungen, dass der zwischen den Gestirnen befindliche Raum nicht leer sei, sondern von sehr verdünnten Gasen erfüllt werde, ist von Newton[1]) an bis auf die neueste Zeit von vielen Naturforschern als richtig angesehen worden. Sofern man die Grundlagen der kinetischen Gastheorie, wie sie von Clausius und Maxwell begründet und von Boltzmann, O. E. Meyer, von der Waals und Anderen mit so viel Erfolg ausgeführt worden ist, als richtig anerkennt, ist ein leerer Raum neben den Atmosphären der Planeten gar nicht denkbar. Dazu kommt, dass die spectroskopischen Untersuchungen, welche in neuerer Zeit wiederholt auf den Gipfeln der höchsten Berge angestellt worden sind, es sehr wahrscheinlich machen, dass gewisse von den Himmelskörpern ausgesendete Strahlen, welche beträchtlich jenseits des violetten Endes des sichtbaren Spectrums liegen würden, in dem zwischen den Himmelskörpern befindlichen Raume absorbirt werden, während vermuthlich hauptsächlich Strahlen, welche jenseits des rothen sichtbaren Endes des Spectrums liegen, in der Atmosphäre unserer Erde zurückgehalten werden. Insbesondere hat Abney[2]) und ausserdem Langley[3]) durch Versuche mit den von Rowland hergestellten concaven Diffractionsgittern, deren über einander liegende Spectra sie durch Steinsalzprismen von einander sonderten, nachgewiesen, dass die Länge des Spectrums der Sonnenstrahlen eine ungefähr neunmal so grosse Ausdehnung besitzt, als das für gewöhnlich unserem Auge sichtbare Spectrum. Bei Beobachtungen auf sehr hohen Bergen, z. B. auf dem beinahe 4000 m hohen Mount Whitney, konnten noch Partien des Spectrums gesehen werden, von welchen man gewöhnlich annahm, dass sie nahezu vollständig von der Augensubstanz absorbirt würden und deshalb die Netzhaut nicht mehr erregen könnten. Obgleich auch eine nicht unerhebliche Ausdehnung des Spectrums über das ultraviolette Ende hinaus wahrgenommen wurde, zeigte sich doch dort das Spectrum so scharf begrenzt, dass man glaubte, die Ursache nur der Anwesenheit absorbirender Kohlenwasserstoffe in dem Raume zwischen der leuchtenden Sonne und der Erde zuschreiben zu müssen. Freilich dürfte damit die Frage noch nicht entschieden sein, ob diese Absorption durch Kohlenwasserstoffe

---

[1]) Newton, Principia lib. III, propos. 12, vergl. auch Sterry Hunt, Celestial chemistry from the time of Newton. Americ. Journ. of Science, Febr. 1882.

[2]) Abney und Langley, Sunlight and skylight at high altitudes, Nature (1882) Bd. XXVI, S. 586.

[3]) Langley, Die auswählende Absorption der Energie der Sonne, Ann. d. Phys. u. Chem. 1883, Bd. XIX, S. 226 u. S. 384.

allein in der Sonnenatmosphäre, oder auch merklich in dem dazwischen liegenden Raume stattfinde. Durch Messungen von H. Vogel[1]) (Potsdam) und spectrophotometrische Untersuchungen von Gouy und Thollon[2]) ist nachgewiesen worden, dass ultraviolette Strahlen um so weniger von der Sonne ausgesendet werden, je mehr die strahlenden Stellen sich dem Rande nähern.

Dies ist nur dadurch erklärlich, dass die Randstrahlen der Sonne durch eine dickere Schicht einer lichtabsorbirenden Sonnenatmosphäre hindurchgehen, als die centralen Strahlen. Die Art der Absorption macht es sehr wahrscheinlich, dass diese Atmosphäre Kohlenwasserstoffe enthält. Wird aber die Sonne von einer Gashülle umgeben, in welcher solche Stoffe enthalten sind, so müssen in Folge der Diffusion auch in dem zwischen den Gestirnen befindlichen Raume derartige Gase vorkommen.

Ist im Weltraume sehr verdünntes Gas irgend welcher Art vorhanden, so müsste sich an der Oberfläche der Planeten und auch deren Trabanten eine verdichtete Schicht derselben Gase finden. In der That hat man bei der letzten Sonnenfinsterniss in der nächsten Nähe des Mondrandes eine auffällige Verbreiterung der Frauenhofer'schen Linie B beobachtet, und dieser Umstand deutet auf die Existenz einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre am Mondrande hin. Nicht minder kann es als eine Unterstützung der Siemens'schen Hypothese angesehen werden, dass nach Beobachtungen von Huggins[3]), Vogel[4]), Tacchini[5]) und vielen Anderen mindestens die Kerne der Kometen mit eigenem Lichte leuchten und deutlich die Bandenspectren von Kohlenwasserstoffen erkennen lassen, wie sie ungefähr Petroleum und verwandte Körper zeigen. Auch die Anwesenheit von Stickstoff ist in einigen Kometen erkannt worden, da man deutlich das Spectrum des Cyangases gesehen hat. Nach den Untersuchungen von Schiapparelli[6]) ist es sehr wahrscheinlich geworden, dass die Hauptmasse der Kometen aus einzelnen festen Meteorsteinen besteht. Ein neuerdings niedergefallener und von Flight[7]) unmittelbar nach seinem Auftreffen untersuchter Meteorstein hatte eine Gasmenge eingeschlossen, welche bei Atmosphärendruck ein sechsmal so grosses Volumen einnahm, als der Stein selbst. Die Analyse des Gases ergab nachstehendes, überraschendes Resultat:

---

1) H. C. Vogel, Monatsber. d. Berl. Akad. 1877, S. 104.
2) Gouy und Thollon, Compt. rend. Bd. XCV, S. 834.
3) Huggins, Nature 1882, Bd. XXVI, S. 179.
4) H. C. Vogel, Astronom. Nachr. Bd. CII, S. 159 und S. 201.
5) Tacchini, Compt. rend. Bd. XCIII, S. 849.
6) Schiapparelli, Entwurf einer astronomischen Theorie der Sternschnuppen. Uebersetzt von G. v. Boguslawski.
7) Siemens, On the Conserv. of Solar Energy, London, Macmillan, 1883, S. 9.

Aethylen	C_2H_4	4,55
Stickstoff	N	17,66
		100,00

Das Spectrum eines glühenden Gasgemisches, welches die vorstehende Zusammensetzung hätte, würde vollständig mit den beobachteten Kometenspectren übereinstimmen. Siemens vermuthet, dass der Meteorit in dem mit solchen Gasen erfüllten Weltraume dieselben in seine intramolecularen Zwischenräume aufgenommen, sie occludirt habe. Das Glühen und Selbstleuchtendwerden der Kometenkerne würde sich dann in der Weise erklären, dass, weil bei Annäherung an die Sonne die Bahngeschwindigkeit der Kometen zunimmt, durch Reibung an der in der Nähe der Sonne dichteren Ausfüllung des Weltraumes die Meteorsteinschwärme glühend werden und dann die occludirten Gase abgeben, welche ihrerseits zur Bildung des Schweifes beitragen. Berücksichtigt man, dass bei derartigen Reibungsphänomenen jedenfalls nicht unbeträchtliche Elektricitätsmengen erzeugt werden, und dass aller Wahrscheinlichkeit nach die Sonne ein erhebliches elektrisches Potential besitzt, so würde, sofern die Sonne und der Kometenschweif gleichnamige elektrische Polarität besässen, die eigenthümliche Form und Richtung der Kometenschweife ihre natürliche Erklärung finden können[1]).

Man muss doch jedenfalls nach Analogie irdischer Vorgänge annehmen, dass ein Komet, wenn die Siemens'sche Ansicht richtig ist, während eines Durchganges durch das Perihel den grössten Theil des occludirten Gases durch Zerstreuung in den Weltraum verliert; dennoch sehen wir selbst solche Kometen, wie z. B. den Encke'schen, deren Bahnen vollständig innerhalb unseres Sonnensystems liegen, bei ihrer Rückkehr in die Sonnennähe immer wieder in alter Weise leuchten. Dies würde nur dadurch erklärlich sein, dass die den Kometen zusammensetzenden Meteorsteine in grösserer Entfernung von der Sonne sich aufs Neue abgekühlt und die im Weltraume enthaltenen Gase wieder absorbirt haben.

Dem Einwande, dass auch unsere Erdatmosphäre diese Gase enthalten müsse, wenn der Weltraum mit Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen erfüllt wäre, glaubt Siemens dadurch begegnen zu können, dass er behauptet: an der Oberfläche eines verhältnissmässig kalten, stark anziehend wirkenden Planeten würden nur merkliche Quantitäten der schwersten Gase grössere Dichte annehmen.

---

[1]) Bekanntlich hat schon Zöllner in der Schrift: „Ueber die Natur der Kometen, Leipzig 1872", dem Vorgange von Olbers folgend, versucht, die eigenthümlichen an Kometen beobachteten Erscheinungen durch elektrische Fernwirkungen zwischen Sonne und Kometenmasse zu erklären.

10. Werden hochverdünnte Gase durch Sonnenstrahlen dissociirt?

Die zweite Voraussetzung der Siemens'schen Hypothese hat hauptsächlich nur hinsichtlich ihrer physikalischen Seite Einwendungen erfahren, hingegen auffälliger Weise wenig von Seiten der Chemiker. Die erste Einwendung, welche von Fitzgerald[1]) gemacht wurde: „Wie man die Sterne sehen könne, wenn die Energie der Strahlen derselben durch ein den Weltraum erfüllendes Medium absorbirt und in chemische Energie umgesetzt würde?" hat Siemens dadurch zurückgewiesen, dass er darauf aufmerksam machte, dass es wohl vorzugsweise die ultravioletten, also uns unsichtbaren Strahlen wären, welche im Weltraume zurückgehalten würden[2]).

Um die Möglichkeit einer Dissociation hochverdünnter Gase durch Sonnenlicht und elektrisches Licht darzuthun, hat William Siemens Geissler'sche Röhren, in welchen verschwindende Spuren von Wasserdampf, von Kohlensäure oder von Kohlenwasserstoffen enthalten waren, theilweise mit Kältemischungen bedeckt, so dass die Röhren bis auf — 32° C. abgekühlt wurden. Der Gasdruck in diesen Röhren wurde dadurch so beträchtlich vermindert, dass der elektrische Funken nicht mehr hindurchging[3]).

Wenn er alsdann auf den nicht von der Kältemischung bedeckten Theil die Strahlen der Sonne oder einer kräftigen elektrischen Bogenlampe wirken liess, trat nach einiger Zeit der elektrische Funken in der Geissler'schen Röhre wieder auf. Siemens glaubt, dass die eingetretene Dissociation der verdünnten Gase die Veranlassung hierzu gewesen sei. Eine quantitative Bestätigung seiner Vermuthung ist Siemens schuldig geblieben, weil sich derselben, wie leicht begreiflich, fast unübersteigliche Hindernisse in den Weg stellen. Dass durch strahlende Energie von hoher Temperatur gasförmige chemische Verbindungen zersetzt werden können, hat Siemens durch ein interessantes Experiment bewiesen. Er lenkte die durch einen guten parabolischen Reflector concentrirten Sonnenstrahlen auf eine brennende Leuchtgasflamme und fand, dass die Verbrennung durch die eintretende Dissociation der Gase erheblich verzögert, wenn auch nicht ganz aufgehoben wurde[4]).

---

[1]) Dr. Siemens' Solar Hypothesis. Nature, 1882, Bd. XXVI, S. 80.

[2]) Werner Siemens, der Bruder von Will. Siemens, hat in seiner Abhandlung: „Ueber die Zulässigkeit eines elektrischen Sonnenpotentiales und dessen Bedeutung zur Erklärung terrestrischer Phänomene", Ann. d. Phys. u. Chem. Neue Folge, Bd. XI, S. 108, darauf hingewiesen, dass möglicher Weise die Dissociationsarbeit bereits in der Hauptsache vollendet sei und jetzt nur die geringen Mengen zu zerlegen seien, welche fortwährend auf's Neue von der Sonne ausgesendet werden.

[3]) Siemens, Conserv. of Sol. Energy, S. 22 bis 27.

[4]) Ebend. S. 77.

Dass auch Andere nicht ohne Bedenken gegen die von Siemens vorausgesetzte Dissociation hochverdünnter Gase durch Sonnenstrahlen gewesen sind, beweist der Umstand, dass Naturforscher, welche sonst mit den Grundlagen der Siemens'schen Theorie einverstanden sind, versucht haben, die Theorie von dieser Hypothese unabhängig zu machen. So hat z. B. Ch. Morris[1]) die Dissociation durch das Sonnenlicht in Abrede gestellt und darauf hingewiesen, dass in dem Maasse, als die Sonnenenergie durch Ausstrahlung verliert, durch Bildung chemischer Verbindungen, welche vorher dissociirt waren, neue Energiemengen frei werden[2]). Da auf diese Weise allmählich der Vorrath der Sonne an potentieller Energie, und wäre derselbe auch noch so gross, in strahlende Energie umgesetzt und verloren gehen würde, so acceptirt Morris die Einströmung von Gasmassen an den Polen und die Abschleuderung gasiger Bestandtheile in der Richtung des Sonnenäquators. Er weist nur darauf hin, dass, während der Energieinhalt der in der Sonne zusammengeballten Masse durch Strahlung fortwährend vermindert wird, der Energievorrath der ausserhalb der Sonne im Weltraume zerstreuten Masse um den von der Sonne verlorenen Betrag zunehmen müsse. Während die Sonne am Aequator Masse von verhältnissmässig geringem Energieinhalte abschleudere, ströme am Pole Masse ein, welche einen relativ grösseren Energieinhalt besitze.

11. Die Temperatur der Sonnenoberfläche.

Einen auffälligen Contrast zu den früheren Ansichten über die Temperatur der Sonne bildete der durch die Siemens'sche Hypothese geforderte, verhältnissmässig geringe Betrag der Temperatur der Sonnenoberfläche. Man war bisher gewöhnt, für die Temperatur der Sonne ausserordentlich grosse Zahlwerthe anzunehmen, und zwar wurde man auf diese durch die Wärmemengen geführt, welche bei dem Zusammenballen und allmählichen Verdichten der heutigen Sonnenmasse aus dem Urnebel frei geworden sein müssen. Secchi[3]) nimmt z. B. für die Sonnentemperatur 5 bis 10 Millionen Grade an, Newton[4]) und später Waterston[5]) und Ericsson[6]) halten auch die Temperatur der Sonne über

---

[1]) Morris, Nature, Bd. XXV, S. 601.

[2]) Diese Meinung, der Vorrath der Sonnenmasse an potentieller Energie sei derart über alle Begriffe gross, dass man den jährlichen Verlust nicht bemerke, findet sich auch bei Secchi; vergleiche dessen Buch, Die Sonne, 1. Aufl. S. 600, Westermann, Braunschweig.

[3]) Secchi, Die Sonne, 1. Aufl. S. 595.

[4]) Newton, Principia, lib. III, propos. 12.

[5]) Waterston, Phil. Mag. 4. Ser. Bd. XXIII, S. 497.

[6]) Ericsson, Solar investigations, Nature, Bd. XII u. XIII.

Millionen Grad gelegen. Rossetti[1]) glaubt auf Grund seiner Vergleichungen der Strahlen des Sonnen- und des elektrischen Lichtes die Temperatur der Sonnenoberfläche in der Nähe von 10000° C. gelegen. Nach der Siemens'schen Hypothese sind Sonnentemperatur und Sonnenlicht wesentlich Erscheinungen, die ihren Ursprung in den chemischen Vorgängen haben, welche sich in der Sonnenatmosphäre vollziehen. Die aus dem Weltraume nach den Polen hinströmenden dissociirten Gase werden, je mehr sie sich der Sonnenoberfläche nähern, um so mehr verdichtet und dadurch erwärmt. Wenn die Dissociationstemperatur erreicht worden ist, wird die Verbindung, d. h. die Verbrennung der Gase beginnen. Diese Verbrennung wird, während die Gase nach dem Aequator hinwandern, fortdauern, und zwar wird immer der Wärmeverlust in Folge von Strahlung und Expansion der wieder aufsteigenden Gase durch Wärmeentwickelung bei der Bildung chemischer Verbindungen ausgeglichen werden. Die Temperatur der Sonnenatmosphäre wird daher sehr nahe gleich der Dissociationstemperatur derjenigen Verbindung sein, welche die grösste Wärmetönung besitzt. Diese Verbindung dürfte wohl unzweifelhaft das Wasser sein, dessen Bestandtheile in der grössten Höhe verbrennen würden. Die specifisch schwereren Verbindungen besitzen zumeist höhere Dissociationstemperaturen und werden schon in tiefer liegenden, also heisseren Regionen der Sonne verbrennen.

Durch diese Betrachtung wird Siemens veranlasst, die Temperatur der Sonnenoberfläche gleich, oder, weil uns der Druck nicht bekannt ist, unter welchem sich die Verbrennungsvorgänge auf der Sonne vollziehen, wenig höher als die Dissociationstemperatur des Wasserdampfes, das ist ungefähr gleich 2800 bis 3000° C., zu setzen.

Alle neueren, sorgfältig ausgeführten Messungen über den Zusammenhang zwischen Strahlung und Temperatur führen für die Oberflächentemperatur der Sonne auf Zahlwerthe, welche vollständig oder sehr nahe mit dem von Siemens theoretisch abgeleiteten Werthe übereinstimmen. Violle[2]) wird durch seine bereits im Vorhergehenden erwähnten Untersuchungen auf eine Temperatur von ungefähr 2000° geführt. Durch Einwendungen, welche man später gegen die Methode seiner Rechnung gemacht hat, ist er veranlasst worden, ungefähr 3000° für den wahrscheinlichsten Werth anzugeben. Langley[3]) hat dieselbe Methode eingeschlagen, deren sich Violle bedient hat. Er verglich nämlich die Strahlung einer in einem Bessemer-Converter glühend flüssigen Metallmasse, deren Temperatur bekannt war, mit der Strahlung eines gleich grossen Flächenstücks der Sonne und wurde dadurch zu einem Werthe von 2800° für die Temperatur der Sonnenoberfläche geführt. Einen etwas

[1]) Rossetti, Nuovo Cim. 3. Ser. Bd. III, S. 238.

[2]) Violle, Ann. de chim. et de phys. 5. Ser. Bd. X, S. 289 bis 361 u. Bd. XVII, S. 391 bis 429.

[3]) Langley, Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences, 1878, S. 106.

höheren Werth, nämlich 5500°, hat Stefan[1]) aus einer sorgfältigen Discussion der Messungen abgeleitet, welche Soret[2]) über die Ausstrahlung einer im Knallgasgebläse glühenden Zirkonscheibe und deren Vergleich mit der Strahlung der Sonne angestellt hatte.

Auch Siemens[3]) ist durch Messungen auf einen Werth geführt worden, welcher vollständig mit den Consequenzen seiner Theorie übereinstimmt. Er geht von dem Gedanken aus, dessen Richtigkeit man schwerlich wird bestreiten können, dass, wenn die Temperatur zweier Körper dieselbe sei, auch das Verhältniss des sichtbaren Theiles und des unsichtbaren Theiles der Strahlen dasselbe sein müsse. Er fand nun:

Name der Lichtquelle	Temperatur	Verhältniss der leuchtenden zu den nichtleuchtenden Strahlen
;asflamme	1700° C.	$\frac{1}{25}$
:lektrisch glühend gemachter Platindraht	1800° C.	$\frac{1}{24}$
:ektrisches Bogenlicht von 5 Ampères bei 36 Volts Spannung	2100° C.	$\frac{1}{10}$
;lektrisches Bogenlicht von 42 Ampères bei 43 Volts Spannung	2500° C.	$\frac{1}{4}$
onnenstrahlen	—	$\frac{1}{4}$

Man könnte nun leicht in diesem verhältnissmässig niedrigen Werthe er Temperatur der Sonnenoberfläche einen Widerspruch mit denjenigen onsequenzen der mechanischen Wärmetheorie vermuthen, welche für ie Temperatur des Sonneninnern zu unvergleichlich viel höheren Werten führen. Dieser Widerspruch ist jedoch nur ein scheinbarer; denn e Dicke der Schicht, welche uns vorzugsweise Licht und Wärme zundet, ist jedenfalls nicht unbeträchtlich[4]), wenn sie auch vermuthlich ı Vergleich zum Sonnendurchmesser ausserordentlich dünn ist. Schon ısere gewöhnlichen Flammen geben, wenn man Sonnenlicht oder elekisches Licht auf sie fallen lässt, deutliche Schatten. Es ist daher ganz

[1]) Stefan, Berichte der Wiener Akademie. Math.-Naturw. Abth. Bd. LXXIX, ›aratabdruck.

[2]) Soret, Archives de Genève. 3. Ser. Bd. I, 1878, S. 79.

[3]) Siemens, Conserv. of Solar Energy, S. 58.

[4]) Nach Ritter's Rechnungen würde die Dicke der Photosphäre ungefähr 25 km ragen.

unwahrscheinlich, dass viele von den aus den heisseren, tieferen Sonn schichten herrührenden Strahlen die mehrere Meilen dicke Photosphä zu durchdringen vermögen. Für unsere Erde ist nur die Oberfläch temperatur der Sonne von Belang, und diese kann sehr gut verhältni mässig niedrig sein.

Hirn, welcher sich durch schöne Experimentalarbeiten hohe V dienste um die mechanische Wärmetheorie erworben hat, gehört zu d entschiedensten Gegnern der Siemens'schen Hypothese von der l haltung der Sonnenenergie. Er bestreitet auch, dass die Temperatur Sonnenoberfläche zwischen 2800 und 3000° liege, und zwar weist e darauf hin, dass Körper, welche im Brennpunkte grosser Hohlspiegel du Sonnenstrahlen zum Glühen und Verdampfen gebracht werden, hö Temperaturen als die angegebenen annehmen. Nach einem von Cl sius[2]) wohlbegründeten Satze kann aber ein Körper im Brennpu eines Hohlspiegels niemals eine höhere Temperatur annehmen, als h stens die Temperatur der Wärmequelle, deren Strahlen im Focus v einigt wurden. Stets wird wegen unvermeidlicher Wärmeverluste di Temperatur beträchtlich niedriger sein. Hirn giebt nicht an, ob er s auf eigene Versuche über die durch Hohlspiegel erzeugten Temperatu stützt. Siemens[3]) aber theilt mit, dass die Gluth von Kohlenstäb auf welche er die durch seinen Hohlspiegel concentrirten Sonnenstrahl lenkte, niemals die Temperatur erreicht habe, welche im Flammenbg sehr starker elektrischer Lichter oder in seinem elektrischen Schm apparat hergestellt werden kann[4]).

12. Einwendungen aus der himmlischen Mechanik geg die Siemens'sche Hypothese.

Die zweifellos schwerwiegendsten Bedenken gegen die Siemens' sche Sonnenhypothese sind vom Standpunkte der Mechanik aus erho worden. Von Seiten der Astronomen wird vielfach behauptet, dass d selben genöthigt wären, einen absolut leeren Weltraum anzunehmen, v sonst merkliche Störungen der Bewegungen der Himmelskörper eintr müssten[5]). Ein im Weltraume enthaltenes gasförmiges Mittel von irg welcher merklichen Dichte müsste den mit ausserordentlicher Geschw

[1]) Hirn, Compt. rend. Bd. XCV, S. 812 und S. 1015.

[2]) Clausius, Mechanische Wärmetheorie. Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschw 2. Aufl. 1874, Bd. I, S. 314.

[3]) Siemens, Conserv. of Sol. Energy, S. 77.

[4]) Siemens, Conserv. of Sol. Energy, S. 91.

[5]) Vergl. Faye, Compt. rend. Bd. XCV, S. 615 und Hirn, Compt. rend. Bd. X S. 812 und S. 1195.

ligkeit in ihren Bahnen sich bewegenden Weltkörpern einen Reibungswiderstand entgegenstellen; dieser würde bewirken, dass die Bahnen der Himmelskörper nicht mehr Ellipsen blieben, sondern dass sich Planeten und Kometen in spiraligen Curven und mit wachsender Geschwindigkeit mehr und mehr der Sonne näherten. Unzweifelhaft könnten derartige Veränderungen nicht unbemerkt bleiben, da beispielsweise die Umlaufszeit unserer Erde um die Sonne mit solcher Genauigkeit bestimmt ist, dass ein Unterschied von $\pm$ 90 Secunden auf den Zeitraum von 3000 Jahren bereits die durch die Beobachtungsfehler bedingte Grenze überschreiten würde. Hirn behauptet, dass schon 1 kg Masse in 700 Millionen Cubikmetern, also eine Dichte, welche gleich $\frac{1}{10^{16}}$ von der ist, welche die Luft bei Atmosphärendruck besitzt, in Veränderungen der Umlaufszeiten sich merklich machen müsste. Eine derartige Verdünnung würde aber viel geringeren Dichten entsprechen, als die sind, welche wir mit den besten Luftpumpen in sogenannten Vacuumröhren zu erreichen im Stande sind. Auch behauptet Hirn[1]) weiter, dass selbst so geringfügige Dichten der Masse in dem bisher für leer gehaltenen Weltraume genügen würden, jede Atmosphäre von den Planeten hinwegzufegen. Siemens wendet zwar hiergegen ein, dass selbst eine so ausserordentlich geringe Dichte für seine Hypothese ausreichen würde, und dass es falsch sei, den Reibungswiderstand, welchen ein Körper von der Grösse und Bewegungsgeschwindigkeit eines Planeten in einem unbegrenzten Mittel von ausserordentlich geringer Dichte erfahre, nach den Formeln zu berechnen, nach welchen die Geschwindigkeitsverluste von Geschossen in der Atmosphäre dargestellt werden können. Er stützt sich hierbei auf die Theorie der Stromlinien von Froude und auf Versuche, welche die Ingenieure Fowler und Baker[2]) angestellt haben.

Besonders wichtig erscheint es, dass schon im Jahre 1863, also lange vor der Aufstellung der Siemens'schen Hypothese, die grösste Autorität auf diesem Gebiete, Hansen[3]), den Widerstand der im Weltraume verbreiteten Materie für eine der Ursachen der Säcularänderung der mittleren Länge des Mondes angesehen hat. Er weist darauf hin, dass der Laplace'sche[4]) Beweis für die Unveränderlichkeit der Bewegungen in unserem Planetensysteme, auf welchen sich Hirn's Einwurf stützt, nicht richtig sein könne, denn der von Laplace aus dieser Annahme berechnete Werth des Coefficienten der Säcularänderungen der mittleren Länge

---

[1]) Hirn, Compt. rend. Bd. XCV, S. 1197.

[2]) Vergl. Conserv. of Solar Energy S. 61. Neben einander aufgestellte Anemometer, von welchen das eine Platten von 27 qm, ein anderes solche von 0,18 qm besass, ergaben Winddrucke von 35 resp. 65 kg pro qm und nicht, wie man nach den bisherigen Theorien annehmen sollte, gleiche Werthe.

[3]) Hansen, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wissensch., Math.-Phys. Classe Bd. XV, S. 1.

[4]) Laplace, Mécanique céleste, Tome II, S. 347, Tome III, S. 176, Tome V, S. 72 u. S. 361.

des Mondes zeige für die alten Finsternisse nicht die wünschenswerth Uebereinstimmung (vergleiche auch den Schluss des nächsten Capitel

Von anderer Seite[1]) ist eingewendet worden, dass, wenn auch d Centrifugalkraft an der Oberfläche der Sonne beträchtlich grösser ist, die an der Erdoberfläche, doch andererseits die Acceleration der Schw an der Sonnenoberfläche 27,625 mal so gross ist, als die am Aequator d Erdoberfläche; dass somit die Rotation der Sonne um ihre Axe eine A schleuderung von Masse am Aequator und ein Einsaugen von dergleich am Pole nicht hervorbringen könne.

Wäre dies jedoch der Fall, so müssten auch in der Atmosph welche unseren Planeten umgiebt, heftige aufsteigende Winde zu beid Seiten des Aequators in der tropischen Zone und kräftige niedersteigend Luftströmungen in den arctischen Regionen wahrnehmbar sein.

Hiergegen hat Siemens[2]) nicht mit Unrecht eingewendet, dass nicht auf die absolute Grösse der von der Sonne ausgeübten Anziehung sondern nur darauf ankomme, dass eine Differenz zwischen der am Aequator durch die Centrifugalkraft verminderten und der am Pole ungeschwäch wirkenden Anziehungskraft bestehe.

Betrachtet man zwei gleich grosse Massen m_p und m_a, von welch sich die erste am Pole, die andere am Aequator, beide im Abstande R vo Sonnenmittelpunkte, befindet, so wird die von der Sonne auf beide Massen ausgeübte Anziehungskraft gleich gross und zwar, wenn wir mit g die Acceleration der Massenanziehung bezeichnen, gleich:

$$\frac{g \cdot m_p}{R^2} = \frac{g \cdot m_a}{R^2}$$

sein. Auf die Masse m_a wirkt nun aber noch eine zweite Kraft, nämlich die Centrifugalkraft, und diese ist, wenn v die Geschwindigkeit bezeichnet, mit der sich m_a bewegt, gleich:

$$\frac{m_a \cdot v^2}{R}.$$

Diese Kraft ist der Anziehung entgegengesetzt gerichtet. Daraus ergiebt sich, dass schliesslich die auf beide Massen wirkenden Kräfte nicht mehr gleich, sondern:

$$\frac{g \cdot m_p}{R^2} > \frac{g \cdot m_a}{R^2} - \frac{m_a \cdot v^2}{R} \quad \ldots\ldots\ldots 2)$$

ist. Das zweite Glied der rechten Seite ist nur $\frac{1}{48000}$ von dem Betrage des ersten. In Folge dieses Unterschiedes, behauptet Siemens, müsste am Pole eine Einströmung (polar inflow) und am Aequator eine Ausströmung (aequatorial outflow) stattfinden.

---

[1]) Douglas Archibald, Nature Bd. XXV, S. 504.
[2]) Siemens, Conserv. of Solar Energy, S. 40.

Wenn man eine grössere Kugel (z. B. einen Globus) mit einem Drahte an die Axe eines Rotationsapparates anhängt und in rasche Umdrehungen versetzt, so wird die den rotirenden Globus umgebende Luft in der That in der Richtung der Rotationsaxe angesaugt und in einem ziemlich schmalen Streifen am Aequator abgeschleudert. Diese Bewegung der Luft erkennt man leicht, wenn man das Experiment in einem mit Rauch erfüllten Zimmer anstellt und die Contouren der rotirenden Kugel in dem sonst mässig erhellten Raume durch ein breites Bündel heller Lichtstrahlen erleuchtet.

Eine wesentliche Bestätigung glaubte Siemens[1]) auch in den Beobachtungen über die eigenartige Ausdehnung der Corona erblicken zu dürfen, welche bei den letzten Sonnenfinsternissen wiederholt wahrgenommen worden ist.

Bei totalen Sonnenfinsternissen erblickt man nämlich neben dem dunklen Mondrande nach allen Seiten Strahlen eines perlenglänzenden Lichtes, welches in unmittelbarer Nähe des Randes von blendender Helligkeit ist, ohne jedoch die Helligkeit der rothen Protuberanzen ganz zu erreichen. Während die innere Corona nur einen Ring von ungefähr vier Bogenminuten Breite bildet, erstrecken sich Strahlen der äusseren Corona oft bis auf eine Entfernung von mehreren Graden vom Sonnenrande. Zumeist besteht die äussere Corona aus zwei auf einander senkrechten breiten Strahlenbündeln, deren Richtungen nahezu mit der des Aequators und der Axe der Sonne zusammenfallen. Wäre die Richtung dieser Coronastrahlen genau die des Aequators und der Axe der Sonne, so würde man mit Siemens berechtigt sein, in diesen Strahlen Ströme von an den Polen eingesaugten und am Aequator abgeschleuderten Massen zu erkennen. Man würde hierzu um so mehr berechtigt erscheinen, als die Corona nicht nur das Spectrum eines selbstleuchtenden glühenden Gases zeigt, sondern ihr Licht auch deutliche Spuren einer Polarisation erkennen lässt, woraus man schliessen muss, dass ein Theil ihres Lichtes reflectirtes Sonnenlicht ist. Leider zeigt jedoch eine genaue Betrachtung der bei den letzten grossen Sonnenfinsternissen beobachteten Coronastreifen eine nicht unerhebliche Abweichung von der äquatorialen und der dazu senkrechten Richtung[2]), so dass man meiner Ansicht nach nicht berechtigt ist, diese streifenförmigen Vergrösserungen der Corona mit den Siemens'schen Aus- und Einströmungen zu identificiren.

---

1) Siemens, Conserv. of Solar Energy, S. 17.

2) Vergl. Ranyard's Zeichnungen in Mem. of the Britt. Roy. Astronom. Soc. Bd. XLI, ferner: Report and Observations upon the Total Eclipse of the Sun, July 29. 1878 in Annual Report of the Chief Signal Officer. Jahrg. 1881. Washington, S. 800.

13. Elektrische Vorgänge, welche für die Siemens'sche Hypothese sprechen.

Werner Siemens[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Annahme, die Sonne besitze eine elektrische Fernewirkung (ein elektrisches Potential) nur dann zulässig ist, wenn man voraussetzt, dass nicht nur unausgesetzt auf der Sonnenoberfläche Scheidungsprocesse der beiden Elektricitäten stattfinden, sondern dass die eine der beiden Elektricitäten durch einen Vorgang nach aussen abgeführt wird, während die andere Elektricität in der Sonnenmasse zurückbleibt. Dass bei den fortdauernd mit ausserordentlicher Stärke in der Sonnenatmosphäre sich vollziehenden chemischen Processen grosse Mengen von Elektricität entwickelt werden müssen, kann bei dem nahen und ursächlichen Zusammenhange zwischen chemischer Thätigkeit und Elektricitätsentwickelung wohl kaum bezweifelt werden. Bekanntlich werden aber immer gleiche Mengen beider Elektricitätsarten gebildet. Wäre keine isolirende Zwischenschicht vorhanden, wären also alle Theile der Sonne elektrische Leiter, so würden die eben getrennten Elektricitäten sich sofort unter Wärmeentwickelung wieder vereinigen. Nun kann man sich zwar sehr wohl denken, dass diejenige Schicht der Sonne, in welcher sich die chemischen Processe hauptsächlich abspielen, eine dauernde Trennung beider Elektricitätsarten bewirkt, derart, dass die eine Elektricitätsart nach der dem Sonnenmittelpunkte zugewendeten Seite, die andere nach aussen getrieben würde. Auch dann aber würde eine elektrische Fernwirkung nicht möglich sein, ebensowenig wie eine geladene Leydener Flasche eine solche ausübt.

Nur wenn die in den äusseren Schichten vorhandene Elektricitätsart dadurch abgeführt wird, dass die mit einer Art Elektricität geladenen Massentheilchen in einer ähnlichen Weise von der Sonne entfernt werden, wie dies William Siemens in seiner Hypothese voraussetzt, ist ein Ueberwiegen der einen der beiden Elektricitäten über die andere auf der Sonne, und dadurch eine elektrische Fernwirkung der Sonne, ein elektrisches Potential derselben, möglich.

Die Annahme eines elektrischen Potentials der Sonne gestattet aber eine Menge von eigenthümlichen Naturerscheinungen zu begreifen, welche bisher vollständig unverständlich waren; deshalb haben von jeher eine grosse Zahl hervorragender Naturforscher die Existenz eines elektrischen Sonnenpotentials vorausgesetzt[2]). Diese Naturerscheinungen sind erstens:

---

[1]) Werner Siemens, Ueber die Zulässigkeit der Annahme eines elektrischen Sonnenpotentials und dessen Bedeutung zur Erklärung terrestrischer Phänomene (1883). Wiedem. Ann. Bd. 20, S. 108.

[2]) Wir nennen hier blos Olbers, J. Herschel, Lamont, Secchi, Zöllner. Näheres findet man in Zöllner, Ueber die Natur der Kometen, Leipzig, Engelmann 1872.

die Luftelektricität und die damit zusammenhängende Erklärung der Gewitter, ferner die Nordlichter und Südlichter, deren genaues Zusammenfallen mit Störungen des magnetischen Zustandes unserer Erde, die magnetischen Vorgänge auf der Erde überhaupt und das genaue Uebereinstimmen der elfjährigen Periode der Häufigkeit der Sonnenflecken mit der Häufigkeit der Polarlichter. Leider gestattet der begrenzte Raum dieses Buches nicht näher auf diese hochinteressanten Beziehungen einzugehen; wir verweisen deshalb auf den ausserordentlich reichen Inhalt der Originalabhandlung.

Werner Siemens scheint ebenfalls das Gewicht der Gründe anzuerkennen, welche von Seiten der Astronomen gegen die Anwesenheit eines widerstehenden Mittels im Weltraume vorgebracht worden sind. Da er jedoch in der Annahme eines elektrischen Potentiales der Sonne einen so ausserordentlich brauchbaren Erklärungsgrund für viele sonst unverständliche Naturerscheinungen und deren Zusammenhang gefunden hat, und die Annahme einer elektrischen Fernwirkung der Sonne nur zulässig erscheint, wenn man die Convectionstheorie seines Bruders acceptirt, so hält er es, wie vor ihm schon Olbers[1]), für wahrscheinlich, dass jede Molekel der im Weltraume vertheilten Massen, den Keppler'schen Regeln folgend, sich wie ein kleiner Planet um die Sonne bewegt. Dann würde das im Weltraume befindliche Medium der Bewegung der Planeten einen Reibungswiderstand nicht entgegensetzen. Freilich müsste sich dann dieser Reibungswiderstand bei solchen Kometen doppelt fühlbar machen, deren Bahn oder Bewegungsrichtung erheblich von der des widerstehenden Mittels abweicht[2]).

Bei der Axendrehung der Planeten und bei der Bewegung der Satelliten um die Planeten müsste sich jedoch dieser Reibungswiderstand ebenfalls bemerklich machen. Man könnte als Bestätigung anführen, dass z. B. beim Monde eine Atmosphäre kaum wahrnehmbar ist, dass dieselbe bis auf einen kleinen Rest von dem widerstehenden Mittel weggefegt worden ist[3]), und dass der grösste Kenner der Mondbewegung, Hansen[4]), eine geringfügige Verzögerung des Mondes nicht für ausgeschlossen hält.

---

[1]) Olbers, Bode's Astronom. Jahrb. f. 1826, S. 110.

[2]) Die Untersuchungen darüber, ob der Encke'sche Komet sich in spiraliger Bahn der Sonne nähert, wie vielfach behauptet wird, sind noch nicht definitiv abgeschlossen. Ebenso wenig ist sicher nachgewiesen, dass die eigenthümlichen Störungen, welche in der Bewegung dieses und anderer Kometen beobachtet worden sind, nur durch den Einfluss eines im Weltraume vorhandenen widerstehenden Mittels erklärt werden können. Vergleiche die Inauguraldissert. von Rebeur-Paschwitz, Ueber die Bewegung der Kometen im widerstehenden Mittel, und Backlund, Astronom. Nachr. Nr. 2539.

[3]) Vergleiche über die Mondatmosphäre auch die Betrachtungen im Schlusskapitel (V. Bd., 10) dieses Abschnittes.

[4]) Einige Bemerkungen über die Säcularänderung der mittleren Länge des Mondes. Berichte der K. S. Gesellsch. der Wissensch. 1863, Math.-Phys. Cl. Bd. XV, S. 1.

14. Schlussbetrachtung über die Siemens'sche Hypothese.

Obgleich die Siemens'sche Hypothese den grossen Vorzug besitzt, dass sie eine Menge von Eigenschaften der Sonne und die Abhängigkeit gewisser Naturerscheinungen von derselben verständlich macht, so lässt sich andererseits doch nicht in Abrede stellen, dass sie bis jetzt noch nicht alle bekannten Eigenschaften befriedigend erklärt hat. Im Lichte einer richtigen, vollständigen Theorie aber müssten alle Erscheinungen und Beziehungen ohne Ausnahme verständlich erscheinen.

Zwar hat William Siemens mit fast jugendlicher Lebhaftigkeit und wirklich ritterlichem Anstande seine Hypothese nicht ohne Glück gegen alle Einwendungen vertheidigt, immerhin aber giebt es, wenn man diese geistvolle Theorie ohne Voreingenommenheit einer gewissenhaften Prüfung unterzieht, noch erhebliche principielle Bedenken zu beseitigen, ehe man sich zu ihrer rückhaltlosen Annahme entschliessen könnte.

Zunächst scheint es mir ein erheblicher Einwand zu sein, dass nach der Siemens'schen Hypothese doch immerhin ein Theil der Energie der Sonne verloren gehen würde, nämlich der, welcher nicht von dem den Weltraum erfüllenden Mittel absorbirt würde. Gerade darin aber schien doch ein wesentlicher Vortheil der Siemens'schen Theorie zu liegen, dass sie nicht bloss einen Ersatz für thatsächlich verlorengehende Energie bot, sondern dass sie zeigte, wie es möglich sei, dass die ausgegebene Energie unausgesetzt zurückgewonnen werde.

Auch die Versuche, durch welche Siemens die Dissociation von Wasserdampf, Kohlensäure etc. durch Sonnenlicht für bewiesen hält, sind nicht einwurfsfrei. Zweifellos verhalten sich die Molekeln unter dem Einflusse starker elektrischer Potentiale, wie man dieselben in Vacuumröhren anwendet, wesentlich anders als im Weltraume. Auch ist es eine bekannte Thatsache, dass alle Vacuumröhren nach einiger Zeit den elektrischen Entladungen wieder den Durchgang gestatten[1]) und zumeist ein Wasserstoffspectrum geben, vermuthlich deshalb, weil an der Glasoberfläche haftende oder im Glase oder in dem Metall der Elektroden occludirte Gasmoleküle nach und nach in den gut ausgepumpten Raum eintreten.

Ferner müssten meiner Ansicht nach, wenn die von Siemens vermuthete Dissociation im Weltraume stattfände, doch mindestens die obersten uns zugänglichen Schichten der Atmosphäre Spuren von Wasserstoff oder mindestens von Kohlenwasserstoffen und von Kohlenoxyd wahrnehmen lassen. Denn, wenn man auch zugeben könnte, dass das ausserordentlich dünne Wasserstoffgas erst jenseits der für uns bei Luftfahrten

---

[1]) Piazzy Smyth, On the gaseous spectra in vacuum tubes. Edinburgh Transact. Bd. XXX, S. 93.

erreichbaren Höhen in merklichen Mengen auftreten könnte, so müssten doch Stoffe wie Sumpfgas, Kohlenoxyd, Aethylen, deren Dichten 0,558, 0,969 und 0,978, also nicht erheblich von der Dichte 1 der Luft verschieden sind, in merklichen Quantitäten auftreten. Niemals aber sind bei der Analyse von Luftproben, welche beträchtlichen Höhen entnommen waren, auch nur Spuren dieser Gase gefunden worden. Ein anderes gewichtiges Bedenken aber liegt in der Frage, warum denn die den Weltraum jetzt erfüllende Masse nicht an dem Ballungsacte mit theil genommen habe, durch welchen nach der Kant-Laplace'schen Hypothese die Sonne und unser Sonnensystem aus einem Urnebel entstanden ist.

Auch würde, selbst wenn wir eine ganz ausserordentliche Verdünnung der kosmischen Materie annehmen, die Gesammtmasse derselben doch eine Grösse besitzen, welche die Sonnenmasse nicht unerheblich überträfe; alsdann müsste aber die Gravitationswirkung dieser Masse einen Einfluss auf die Bewegung der Himmelskörper ausüben; von einem solchen ist aber bis jetzt nichts bemerkt worden [1]. Existirte aber für dieses interstellare Medium kein Gravitationscentrum, so müsste sich die gasartige Masse in den unendlichen Raum des ganzen Weltsystems allmählich zerstreuen [2].

15. Die Untersuchungen von Ritter.

Ritter [3] hat nachgewiesen, dass die Existenz gasförmiger Weltkörper mit den Gesetzen der Mechanik nicht in Widerspruch steht [4]. Die Dichtigkeit und die absolute Temperatur derselben würde im Centrum alsdann sehr hoch, an der Oberfläche von Null nicht wesentlich verschieden sein. Die Temperatur- und Massenvertheilung würde, sofern man voraussetzt, dass das Gay-Lussac'sche und Mariotte'sche Gesetz für alle Temperaturen und Drucke gültig bliebe, eine sogenannte adiabatische sein.

---

[1]) Oder sollte vielleicht die bekannte Eigenbewegung des gesammten Sonnensystems im Weltraume, welche jetzt nach einem Punkte im Sternbilde des Herkules (259° 30′ Rectascension und 32° nördl. Declination) gerichtet ist, von einer Bewegung um dieses noch unbekannte Attractionscentrum herrühren?

[2]) Vergl. Zöllner, Die Natur der Kometen, 2. Aufl., S. 91 und Poisson, Théorie mathem. de chaleur, Supplem. S. 21; vergl. auch Ritter, Wiedem. Ann. Bd. XI, S. 344.

[3]) Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie auf kosmologische Probleme. Hannover, Rümpler, 1879. Fortsetzung in verschiedenen Abhandlungen in Wiedem. Ann. Bd. X, S. 130; Bd. XI, S. 332; Bd. XI, S. 978; Bd. XII, S. 445; Bd. XIII, S. 360; Bd. XIV, S. 16; Bd. XVI, S. 166; Bd. XVII, S. 322; Bd. XVIII, S. 488; Bd. XX, S. 137 u. S. 897. Ebenso vergl. Ritter, Untersuchungen über die Constitution gasförmiger Weltkörper, Exner's Repertorium der Physik, Bd. XX, S. 379.

[4]) Schon im Jahre 1864 hat Secchi die Vermuthung ausgesprochen, dass die Sonnenmasse sich in gasförmigem Aggregatzustande befinde. Im folgenden Jahre hat sich auch Faye dieser Hypothese angeschlossen.

Adiabatisch ist der Zustand einer der Gravitation unterworfenen Gasmasse dann, wenn Temperatur und Dichte mit dem Abstande von dem Gravitationscentrum sich genau nach dem Gesetze ändern, nach welchem Temperatur und Dichte einer aufsteigenden oder absteigenden Gasmasse sich ändern würden, wenn ihr bei dieser Ortsveränderung weder Wärme von aussen zugeführt noch entzogen wird.

Für eine solche Gaskugel findet Ritter das Gesetz, dass die Mittelpunktstemperatur dem Halbmesser der Kugel umgekehrt proportional ist, dass also die Kugel, je mehr sie sich zusammenzieht, um so mehr sich erwärmt.

Da jede Wärmeentziehung, z. B. Wärmeverluste durch Ausstrahlung, eine Volumverminderung nach sich ziehen würde, so ergiebt sich aus dem vorigen Satze die Folgerung, dass die specifische Wärme einer frei im Weltraum schwebenden Gaskugel negativ ist [1]. Bei der durch Wärmeverluste hervorgebrachten Contraction verrichten die Gravitationskräfte, wie bereits früher erwähnt, eine positive Arbeit, welche sich sogleich in Wärme umsetzt. Der eine Theil (18,7 Proc.) der auf diese Weise erzeugten Wärme dient bei einer im adiabatischen Gleichgewichte befindlichen Gaskugel zum Ersatze der durch Strahlung nach aussen abgegebenen Wärme, während der bei Weitem grössere Theil (81,3 Proc.) zur Temperaturerhöhung verwendet wird. Selbstverständlich gelten diese Folgerungen nur, wenn durch die Strahlung und Contraction der Gaskugel die adiabatische Temperatur- und Massenvertheilung nicht geändert wird und das Gas streng dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze genügt, also n den Werth 1,41 hat. Wenn es erlaubt wäre, die Sonne als eine aus einem vollkommenen Gase bestehende Kugel anzusehen, welche sich im adiabatischen Gleichgewichtszustande befände, so würde daraus folgen, dass trotz des ausserordentlich grossen Energieverlustes, welchen die Sonne durch Strahlung fortwährend erfährt, die Temperatur im Innern der Sonne nicht ab-, sondern unausgesetzt zunimmt.

Da nach Violle im Laufe eines Jahres durchschnittlich jedes Kilogramm der Sonnenmasse beinahe 2 Wärmeeinheiten verliert, so würde der Sonnenhalbmesser jährlich ungefähr um 130 m abnehmen. Die Mittelpunktstemperatur der Sonne würde alsdann, wenn man sie sich aus reinem Wasserstoff zusammengesetzt denkt, 31 Millionen Grade betragen, und diese Temperatur würde jährlich um 4,2° wachsen. Nach dieser soeben entwickelten Theorie würde somit die Temperatur der Sonne mit der Zeit nicht abnehmen, sondern im Wachsen begriffen sein, möglicherweise würde alsdann auch die der Erde zugestrahlte Wärme sich stetig vermehren.

Eine solche in einen kalten Weltraum Wärme ausstrahlende Gaskugel würde alsdann in unendlich ferner Zeit, wenn dies möglich wäre, während ihre Temperatur ins Unendliche zunähme, auf ein unendlich kleines Volumen zusammenschrumpfen.

---

[1]) Auch Lane war schon früher (1870) zu demselben Resultate gekommen.

Bei einer Contraction der Gaskugel auf $\frac{1}{n}$ ihres Durchmessers wächst die Temperatur an jeder Stelle auf den $n$fachen Betrag, die strahlende Oberfläche aber vermindert sich auf $\frac{1}{n^2}$ des früheren Werthes. Da wir durchaus noch nicht sicher wissen, in welchem Maasse die Ausstrahlung mit der Temperatur wächst, können wir auch nicht angeben, ob die ausgestrahlte Wärmemenge in Folge der Contraction zu- oder abnimmt. Nach neueren Untersuchungen ist es jedoch sehr wahrscheinlich, dass sie zunimmt, da man voraussetzen kann, dass die Wärmestrahlung ungefähr der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional wächst[1]). Möglicherweise aber hängen Wärmestrahlung und Temperatur nach einem ziemlich complicirten Gesetze zusammen. Unter Annahme des Stefan'schen Strahlungsgesetzes und der äusserst wahrscheinlichen weiteren Voraussetzung, dass an der Wärmeausstrahlung nach aussen nur eine verhältnissmässig dünne Oberflächenschicht theil nimmt, folgt, dass die gesammte jährlich von der Sonne ausgestrahlte Wärmemenge gegenwärtig schon in der Abnahme begriffen ist.

16. Das Verhältniss der inneren Wärme zur Gravitationsarbeit.

In einer aus homogenen, concentrischen Schichten zusammengesetzten Kugel erfährt ein im Abstande ϱ vom Kugelmittelpunkte befindliches Massenelement dM bekanntlich nur von demjenigen Theile der Masse anziehende Wirkungen, welcher sich im Inneren der mit dem Radius ϱ construirten Kugelschale befindet. Mit Rücksicht hierauf erhält man für das Potential A der Kugel auf sich selbst, oder für die Arbeit, welche geleistet wurde, als die Masse der Kugel aus unendlicher Verdünnung in ihren jetzigen Zustand gebracht wurde, den Ausdruck:

$$A = \int \mathfrak{v} . g . \varrho . dM \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 3)$$

Hierin ist $\mathfrak{v} g$ die Beschleunigung, welche die anziehenden Kräfte einem im Abstande ϱ vom Mittelpunkte befindlichen Theilchen im betrachteten Zustande ertheilen. Die Grösse $\mathfrak{v}$ wird bestimmt durch die Gleichung des Gravitationsgesetzes:

$$(\mathfrak{v} . g) : g = \frac{M}{\varrho^2} : \frac{E}{r^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 4)$$

in welcher g die Acceleration an der Erdoberfläche, E die Erdmasse, M die innerhalb des Kugelradius ϱ liegende Masse bezeichnet.

Wenn man ferner unter Θ die Dichte im Abstande ϱ versteht, so

[1]) Stefan, Berichte d. Wien. Akademie d. Wissensch. Math. Phys. Classe, Bd. 79.

erhält man für das zwischen den Halbmessern ϱ und $\varrho + d\varrho$ befindliche Massenelement dM der Kugel die Gleichung:

$$dM = 4 . \varrho^2 . \pi . \Theta . d\varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

Setzt man dies ein, so ergiebt sich:

$$A = 4\pi \int_0^{\lambda r} \Theta . \mathfrak{v} . g . \varrho^3 . d\varrho,$$

wenn man annimmt, dass der Radius der betrachteten Kugel $\lambda . r$, also λmal so gross als der Erdradius r sei.

Für die Druckänderung dp, welche beim Uebergange vom Abstande ϱ zum Abstande $\varrho + d\varrho$ stattfindet, erhält man (vergl. IV, A, 1, S. 788, Gl. 2):

$$dp = - \Theta . \mathfrak{v} . g . d\varrho.$$

Daraus aber findet man für $\Theta . \mathfrak{v} . g$ einen Werth, den man in den Ausdruck für A einsetzen kann. Alsdann nimmt derselbe die Gestalt an:

$$A = - 4\pi \int_0^{\lambda r} \varrho^3 . dp.$$

Durch partielle Integration ergiebt sich:

$$A = - 4\pi \left\{ \left[\varrho^3 . p\right]_{\varrho = 0}^{\varrho = \lambda r} - 3 \int_0^{\lambda r} p . \varrho^2 . d\varrho \right\}.$$

Berücksichtigt man, dass für $\varrho = \lambda r$, d. h. an der Kugeloberfläche der Druck $p = 0$, und im Mittelpunkte der Kugel $\varrho = 0$ ist, so fällt der Minuend in der Klammer weg, und man findet für das Potential der Gaskugel auf sich selbst:

$$A = 12 . \pi . \int_0^{\lambda r} p . \varrho^2 . d\varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

Die innere Wärme U der Gaskugel in Arbeitsmaass gemessen, würde aber betragen:

$$U = J . c_v . \int_0^{\lambda r} dM . g . T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7)$$

Hierin bezeichnet T die absolute Temperatur im Abstande ϱ vom Mittelpunkte der Gaskugel.

In die letzte Formel für dM setzt man wieder den Ausdruck aus Gl. 5) ein. Unter der Annahme, dass die Substanz der Kugel ein vollkommenes ist und $\Theta . g$ das Gewicht der Volumeneinheit des Gases im Abstande ϱ vom Kugelmittelpunkte bezeichnet, ist nach dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze:

$$\Theta . g . T = \frac{p}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

Berücksichtigt man dies, so nimmt der Werth von U folgende Gestalt an:

$$U = \frac{J \cdot 4\pi \cdot c_v}{R} \cdot \int_0^{\lambda r} p \cdot \varrho^2 \cdot d\varrho.$$

Wenn man ferner berücksichtigt, dass bei vollkommenen Gasen (vergl.
d. 1, III, A, 2, S. 236, Gl. 2):

$$J = \frac{R}{c_p - c_v}$$

, und den Buchstaben $\varkappa$ für $\frac{c_p}{c_v}$ einführt, erhält man endlich:

$$U = \frac{4\pi}{\varkappa - 1} \cdot \int_0^{\lambda r} p \cdot \varrho^2 \cdot d\varrho \quad \ldots \ldots \quad 9)$$

ieraus ergiebt sich durch Division der beiden Gleichungen 6) und 9):

$$\frac{A}{U} = 3 \cdot (\varkappa - 1) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 10)$$

Bekanntlich kann $\varkappa$ für kein Gas grösser als $\frac{5}{3}$ sein, demnach kann
e in mechanischem Maasse gemessene innere Wärme der Gaskugel nie-
als kleiner als $\frac{A}{2}$ sein. Wenn $\varkappa < \frac{4}{3}$ ist, würde der obiger Gleichung
tsprechende Gleichgewichtszustand labil sein, er könnte also nicht
uernd bestehen.

.7. Adiabatischer Gleichgewichtszustand gasförmiger Weltkörper.

Die vorigen Gleichungen gelten ganz allgemein für jede beliebige
ssenvertheilung innerhalb der Kugel, sofern nur immer die concen-
schen Schichten homogen sind. Eine solche Gaskugel kann bei jedem
iebigen Gesetze der Massenvertheilung im Gleichgewichte sein. Bei
en Gaskugeln, in welchen verticale Strömungen vorkommen, wird der
abatische Gleichgewichtszustand immer der des indifferenten Gleich-
wichts sein und, sofern Abweichungen von diesem Zustande vorkommen,
rden alle Gleichgewichtsstörungen nur dazu beitragen, dass der augen-
ckliche Zustand der Gaskugel sich mehr und mehr einem adiabatischen
ichgewichtszustande nähert. Man wird daher den wirklich bestehen-
n Zustand gasförmiger Weltkörper näherungsweise als einen adiabati-
en betrachten dürfen.

Für den Fall, dass die Massenvertheilung in der Gaskugel den
dingungsgleichungen des adiabatischen Gleichgewichts genügt, die
. §. 15 aus einander gesetzt haben, lässt sich das Potential der Gas-
gel auf sich selbst in folgender Weise berechnen.

Bezeichnet wiederum $\mathfrak{v}.g$ die Beschleunigung, welche durch die Massenanziehung im Abstande ϱ vom Mittelpunkte ertheilt wird, so ist

$$dp = -\frac{1}{v}\cdot \mathfrak{v}.g.d\varrho \quad \ldots\ldots \quad 11)$$

wenn p den Druck und v das specifische Volumen des Gases im Abstande ϱ vom Mittelpunkte bezeichnet.

Aus der Gleichung des adiabatischen Zustandes:

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa-1}} \quad \ldots\ldots$$

folgt durch Differentiation:

$$dp = p_0\cdot\frac{1}{T_0^{\frac{\varkappa}{\varkappa-1}}}\cdot\frac{\varkappa}{\varkappa-1}\cdot T^{\frac{1}{\varkappa-1}}.dT$$

oder, wenn man für $\frac{p_0}{T_0^{\frac{\varkappa}{\varkappa-1}}}$ den Werth $\frac{p}{T^{\frac{\varkappa}{\varkappa-1}}}$ einsetzt und ausrechnet:

$$dp = \frac{\varkappa}{\varkappa-1}\cdot\frac{p}{T}\cdot dT.$$

Nach dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze kann man hierfür schreiben:

$$dp = \frac{\varkappa}{\varkappa-1}\cdot\frac{R}{v}\cdot dT.$$

Setzt man diesen Werth für dp in die Gleichung 11) ein, so ergiebt sich:

$$\frac{\varkappa}{\varkappa-1}\cdot\frac{R}{v}\cdot dT = -\frac{\mathfrak{v}}{v}\cdot d\varrho$$

und daraus:

$$dT = -\frac{\varkappa-1}{\varkappa.R}\cdot\mathfrak{v}\cdot d\varrho \quad \ldots\ldots$$

Nach dem Newton'schen Gravitationsgesetze (vergl. Gl. 4, S. 845) wird

$$\mathfrak{v} = \frac{M}{E}\cdot\frac{r^2}{\varrho^2},$$

wenn M die im Kugelraume vom Halbmesser ϱ befindliche Masse, E die Erdmasse und r den Erdradius bezeichnet.

Ferner ist bekanntlich:

$$c_p - c_v = \frac{R}{J} \quad \ldots\ldots$$

somit:

$$\frac{\varkappa-1}{\varkappa.R} = \frac{1}{J.c_p}.$$

Wenn man diese beiden Ausdrücke in die Gleichung 13) einsetzt, so ergiebt sich:

$$dT = -\frac{1}{J.c_p}\cdot\frac{r^2}{\varrho^2}\cdot\frac{M}{E}\cdot d\varrho.$$

Schon früher diente zur Berechnung der in Arbeitsmaass gemessenen inneren Wärme die Formel 7):

$$U = J.c_v.\int_{\rho=0}^{\rho=\lambda r} T.g.dM.$$

In derselben ist λr der Radius der gesammten betrachteten Gaskugel.

Zunächst erhält man aus vorstehender Gleichung durch partielle Integration:

$$U = J.c_v\left\{[g.M.T]_{\rho=0}^{\rho=\lambda r} - \int_{T_0}^{0} g.M.dT\right\},$$

wobei T_0 die Mittelpunktstemperatur des gasförmigen Weltkörpers bezeichnet.

Da MT sowohl für $\varrho = 0$, als auch für $\varrho = \lambda r$ gleich Null wird, verschwindet das erste Glied in der Klammer. Somit erhält man, wenn der oben für dT entwickelte Ausdruck eingesetzt wird:

$$U = \frac{r^2}{\varkappa.E}\cdot\int_0^{\lambda r}\frac{g.M^2.d\varrho}{\varrho^2} \quad \ldots\ldots \quad 15)$$

Durch nochmalige partielle Integration ergiebt sich hieraus:

$$U = \frac{r^2}{\varkappa.E}\cdot\left\{-\frac{S^2}{\lambda\cdot r} + 2\int_{\rho=0}^{\rho=\lambda.r}\frac{g.M.dM}{\varrho}\right\}.$$

Für das Potential A der Gaskugel auf sich selbst hatten wir die Gleichung aufgestellt (S. 845, Gl. 3):

$$A = \int_{\rho=0}^{\rho=\lambda r} \mathfrak{v}.g.\varrho.dM.$$

Setzt man hierin für $\mathfrak{v}$ seinen Werth aus Gleichung 4) ein:

$$\mathfrak{v} = \frac{M.r^2}{E.\varrho^2},$$

so ergiebt sich:

$$A = \frac{r^2}{E}\cdot\int_{\rho=0}^{\rho=\lambda r}\frac{g.M.dM}{\varrho}.$$

Damit aber lässt sich in der für U erhaltenen Gleichung der Werth des Integrales ausdrücken; es ist:

$$\int_{\rho=0}^{\rho=\lambda.r} \frac{g.M.dM}{\varrho} = \frac{E.A}{r^2}.$$

Führt man dies ein, so wird:

$$U = -\frac{S^2.r}{\varkappa.E.\lambda} + \frac{2A}{\varkappa} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 16)$$

Früher hatten wir aber für das Verhältniss von A und U (S. 847, Gleichung 10) den Ausdruck ermittelt:

$$\frac{A}{U} = 3.(\varkappa - 1).$$

Wenn man den Ausdruck, welcher sich hieraus für U ergiebt, einführt, erhält man eine lineare Gleichung für A, aus welcher

$$A = \frac{3(\varkappa - 1).S^2.r}{(5\varkappa - 6).E.\lambda} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 17)$$

berechnet wird [1]).

18. Folgerungen aus dem gefundenen Ausdrucke.

Man erkennt leicht, dass die ganze vorstehende Rechnung ungeändert bleibt, wenn man unter $\varkappa$, anstatt des Quotienten der specifischen Wärmen eine beliebige Zahl versteht. Dann würde aber der Gleichgewichtszustand nicht mehr ein adiabatischer sein, sondern nur ein solcher, welcher einer Zustandsgleichung des Gases von der Form:

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\varkappa} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}$$

genügt.

Der Werth $\varkappa = \infty$ würde dem Falle entsprechen, dass die gesammte Gasmasse, aus welcher die Kugel besteht, überall gleiche Dichte hätte.

Für $\varkappa = \frac{6}{5}$ aber würde $A = \infty$ werden. Die für A gewonnene Gleichung zeigt somit, dass ein obigen Bedingungsgleichungen entsprechender Gleichgewichtszustand nur möglich ist, so lange $\varkappa > \frac{6}{5}$ ist. Als oberen zulässigen Werth für $\varkappa$ hat aber die kinetische Gastheorie $\frac{5}{3}$ ergeben.

Es ergiebt sich somit, dass wenn $\varkappa$ zwischen den Grenzwerthen $\frac{5}{3}$

[1]) Vergl. Ritter, Wied. Ann. Bd. 11, S. 341.

und $\frac{4}{3}$ liegt, der adiabatische Gleichgewichtszustand zugleich ein indifferenter Gleichgewichtszustand ist. Liegt jedoch das Verhältniss $\varkappa$ der specifischen Wärmen zwischen $\frac{4}{3}$ und $\frac{6}{5}$, so ist der adiabatische Gleichgewichtszustand ein labiler und kann somit nicht auf die Dauer bestehen.

Die in Arbeitsmaass gemessene innere Wärme U der Gaskugel hat mit Rücksicht auf den in Gleichung 17) für das Potential A gefundenen Werth (vergl. Gleichung 10) die Grösse:

$$U = \frac{N.\lambda.r.S}{5\varkappa - 6} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 18)$$

Die in jedem Kilogramm Masse enthaltene Wärmemenge Q in Calorien beträgt somit:

$$Q = \frac{U}{J.S}$$

oder:

$$Q = \frac{N.\lambda.r}{J.(5\varkappa - 6)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 19)$$

Setzt man hierin die auf die Sonne bezüglichen Werthe, nämlich:

$$N = 27{,}4 \qquad \lambda r = 688\,000\,000 \text{ Meter},$$

so findet man:

wenn $\varkappa =$	$\frac{4}{3}$	1,41	$\frac{5}{3}$ gesetzt wird,
für $Q =$	66 600 000	42 300 000	19 040 000 Calorien.

Wäre demnach die Sonne eine im adiabatischen Gleichgewichtszustande befindliche, aus einem vollkommenen Gase bestehende Kugel, so würde der durchschnittliche Wärmeinhalt jedes Massenkilogrammes derselben höchstens 66,6 Millionen Calorien sein und müsste mindestens 19 Millionen Calorien betragen.

19. Die von der Sonne nach aussen abgegebene Wärmemenge.

Wenn A das Potential einer Gaskugel auf sich selbst und U ihren in Arbeitsmaass gemessenen Wärmeinhalt bezeichnet, so ist:

$$W = \frac{1}{J}\cdot(A - U) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 20)$$

die Wärmemenge, welche während der Contraction der Gaskugel seit ihrer Entstehung überhaupt nach aussen abgegeben worden ist. Mit Rücksicht auf die in den Gleichungen 10) und 18) für A und U mitgetheilten Werthe ergiebt sich somit:

$$W = \frac{1}{J} \cdot \frac{3\varkappa - 4}{5\varkappa - 6} \cdot N . \lambda . r . S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 21)$$

Bezeichnet man die auf den Zeitpunkt $t = t_0$ bezüglichen Werthe mit dem Index „Null", so ist nach dem Newton'schen Gravitationsgesetze:

$$N . \lambda^2 . r^2 = N_0 . \lambda_0^2 . r_0^2,$$

da N die Beschleunigung bedeutet, welche die Massenanziehung einem an der Oberfläche der Gaskugel gelegenen Theilchen ertheilt.

Bestimmt man N aus dieser Beziehung und führt dies in der vorangehenden Gleichung ein, so ergiebt sich:

$$W = \frac{1}{J} \cdot \frac{3\varkappa - 4}{5\varkappa - 6} \cdot N_0 \cdot \frac{\lambda_0^2 . r_0^2}{\lambda} S \cdot \frac{1}{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 22)$$

Differenziirt man diese Gleichung nach der Zeit, so erhält man für die von dem Himmelskörper durchschnittlich während der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge den Ausdruck:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = - \frac{1}{J} \cdot \frac{3\varkappa - 4}{5\varkappa - 6} \cdot N_0 \cdot \frac{\lambda_0^2 . r_0^2}{\lambda} S \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial r}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 23)$$

Die auf der linken Seite stehende Grösse, das ist die in der Zeiteinheit vom Himmelskörper ausgestrahlte Wärmemenge, ist aber für die Sonne aus den Versuchen von Crova, Violle etc. annähernd bekannt. Die vorstehende Gleichung kann daher dazu dienen, die Abnahme $\frac{\partial r}{\partial t}$ des Halbmessers in der Zeiteinheit zu berechnen.

Nimmt man an, dass sich die mit dem Index „Null" bezeichneten Grössen auf den derzeitigen Zustand der Sonne beziehen, so findet man für die derzeitige Abnahme des Sonnenhalbmessers in der Zeiteinheit:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)_0 = - J \cdot \frac{5\varkappa - 6}{3\varkappa - 4} \cdot \left(\frac{\partial W}{\partial t}\right)_0 \cdot \frac{\lambda}{N_0 . \lambda_0 . r_0^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 24)$$

Führt man hierin die auf die Sonne bezüglichen Grössen ein, so ergiebt sich, sofern die Sonne eine im adiabatischen Gleichgewichtszustande befindliche und aus einem vollkommenen Gase bestehende Kugel ist,

wenn $\varkappa = 1{,}41 \qquad = \frac{5}{3}$ ist,

für $\left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)_0 = 141$ Meter $\qquad$ 72 Meter.

Demnach müsste, sofern die der Entwickelung zu Grunde liegenden Voraussetzungen erfüllt wären, der Sonnenradius jährlich mindestens um 72 Meter abnehmen [1]).

[1]) Vergl. Ritter, Wied. Ann., Bd. 20, S. 143.

20. Weitere Schlüsse über den derzeitigen Zustand der Sonne.

Späterhin hat Ritter[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass die Annahme angemessener sei, es gäbe für die Dichtigkeit der Sonnensubstanz eine obere Grenze, über welche hinaus die Dichte nicht mehr zunehmen kann. Daraus würde alsdann folgen, dass die Sonnentemperatur während seiner ersten Periode ihrer Existenz bis zu einem Maximalwerthe zunehmen, dass aber, nachdem dieser Zustand erreicht worden ist, die Temperatur wieder abnehmen müsse.

In welchen von beiden Stadien die Sonne sich jetzt befindet, lässt sich nach dem im Abschnitte I, Cap. 4 Mitgetheilten zur Zeit nicht bestimmen.

Ritter macht ferner darauf aufmerksam, dass in Folge der hohen Temperatur, welche alle Rechnungen für im Inneren der Sonne gelegene Massentheilchen ergeben, es sehr wahrscheinlich sei, dass im Inneren der Sonne alle Elemente bis zu dem Zustande einatomiger Gase dissociirt sein müssten. Hiernach würde man zu dem Schlusse geführt werden, dass das Innere der Sonnenmasse aus einem einatomigen Gase bestehe, welches als Dissociationsproduct der chemischen Elemente den Grund- oder Urstoff des Weltalles vorstellen würde.

Die Spectralbeobachtungen aber beweisen, dass die Sonnensubstanz sich an der Oberfläche jedenfalls in der Zustandsform chemischer Elemente, vielleicht sogar im Zustande chemischer Verbindungen befindet. Die sichtbare, scheinbar scharf begrenzte Oberfläche der Sonne wäre vielleicht dadurch zu erklären, dass dies die Grenze sei zwischen dem aus einatomigen Gasen bestehenden Kerne und der aus zusammengesetzten Molekeln bestehenden Hülle. Die Curve, durch welche man die Dichtigkeit der Sonnenmasse als Function des Abstandes vom Mittelpunkte darstellen könnte, würde an dieser Stelle eine Spitze zeigen.

Auch Ritter hält die Sonnenflecken für abwärts gerichtete Strömungen, durch welche grosse Massen, die aus complicirten Molekeln bestehen, in grössere Tiefen der Sonnenmasse hineingeführt werden, während vielleicht die Sonnenfackeln als diejenigen Stellen zu deuten wären, in welchen durch aufsteigende Strömungen Massen einatomiger Substanzen des Sonnenkernes an die Oberfläche geführt würden.

Die Entstehung der Sonnenflecken könnte man sich dann, wie dies auch Reye, Zöllner, Faye gethan haben, in ähnlicher Weise vorstellen, wie die Entstehung eines Wirbelsturmes in der Erdatmosphäre.

Wenn sich in der oberen Gegend der Sonnenatmosphäre durch Aus-

---

[1]) Wied. Ann. Bd. 11, S. 992.

vielleicht eine theilweise Verdichtung zu Wolken von staubförmig festen oder von nebelartig flüssigen Körpern eingetreten ist[1]), so befinden sich diese dichteren Massen in einem labilen Gleichgewichtszustande; sie werden in einem Strome nach dem Sonnenmittelpunkte hinabstürzen und erst in einiger Tiefe unter der Oberfläche zur Ruhe kommen. Das geringere Leuchten der Flecken wäre dann einestheils in der geringeren Durchsichtigkeit der condensirten Substanz, anderentheils darin begründet, dass die hinabstürzenden Massen einen Theil ihres totalen Energieinhaltes bei der Bewegung in kinetische Energie umsetzen.

Die Vertheilung der Sonnenflecke und ihre Eigenbewegung erklärt Ritter durch eine Circulation innerhalb der Sonnenmasse, welche durch eine ungleiche Ausstrahlung veranlasst wird. Er nimmt an, dass die Planeten und die übrigen die Sonne vorzugsweise in der Aequatorialebene umkreisenden Weltkörper in ihrer Gesammtheit eine Art Schirmfläche bilden, durch welche die Aequatorialschicht vor Wärmestrahlung zum Theil geschützt wird. Möglicherweise ist in früheren Zeiten diese Schirmfläche noch wirksamer gewesen, als sie es jetzt ist. In einer Kugel von der Grösse und Masse der Sonne aber würde eine vorhandene Strömung noch Millionen von Jahren hindurch fortbestehen können, nachdem die Ursache, welche dieselbe veranlasste, bereits längst zu wirken aufgehört hat. Eine geringere Wärmeausstrahlung in der äquatorialen Zone aber würde ein rascheres Sinken der Oberflächenschicht im Polargebiete als am Aequator verursachen. In Folge dessen würde an der Oberfläche eine Strömung vom Aequator nach den Polen entstehen, und diese wiederum würde im Inneren der Sonnenmasse eine Gegenströmung in entgegengesetzter Richtung veranlassen.

In der Aequatorialzone würden Sonnenflecken nicht zu Stande kommen, weil dort der ganze Massencomplex, in welchem der Process, welcher zur Entstehung eines Fleckens Veranlassung giebt, noch vor Beendigung derselben an die Oberfläche getrieben und von dort weiter nach den Polen hin fortgetrieben sein würde. In den Polargebieten würden Sonnenflecken nicht entstehen, weil dort der Massencomplex, in welchem der Entstehungsprocess stattfindet, noch vor Beendigung desselben in die Tiefe gesunken und dem Auge des Beobachters entzogen sein würde.

In Folge der Rotation des Sonnenkörpers werden die sinkenden und steigenden Massen von ihren radialen Bewegungsrichtungen abgelenkt, und auch diese Ursache würde die oben erwähnte Strömung begünstigen.

---

[1]) Hastings in seiner berühmten Theorie von der Oberflächenbeschaffenheit der Sonne glaubt, die am schwersten verdampfbaren Substanzen, wie Kohlenstoff, Bor, Silicium, seien in festem Aggregatzustande an der Sonnenoberfläche vorhanden, und zwar glaubt er, dass diese Stoffe den glühenden Gasen wie eine Art von Staub beigemengt seien. Vergl. Hastings, Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences Nov. 1880 und Silliman Journ. Bd. 20, S. 33. Neuerdings ist auch Faye zu ähnlichen Anschauungen übergegangen.

Die verzögernde Wirkung, welche von Innen aufsteigende, also mit geringeren Geschwindigkeiten rotirende Massen auf die Oberflächenschicht ausüben, muss da am stärksten sein, wo die grösste Massencirculation stattfindet, also in den Polargebieten, weil hier die grösste Wärmeausstrahlung vorhanden ist. Die in der Oberflächenschicht der Sonne befindlichen Sonnenflecke werden somit in der Nähe des Aequators eine grössere Rotationsgeschwindigkeit besitzen, als in höheren Breiten.

Die Ritter'sche Hypothese würde somit im Stande sein, sowohl das Vertheilungsgesetz als auch das Rotationsgesetz der Sonnenflecken ungezwungen zu erklären [1]).

21. Ritter's Betrachtungen über veränderliche Sterne und Nebelflecken.

Wenn die innere Wärmemenge einer im stabilen Gleichgewichte befindlichen Gaskugel, welche wir früher mit U bezeichnet haben, durch irgend eine Ursache, z. B. durch einen Meteoritensturz oder das Zusammenstossen zweier Gaskugeln, plötzlich zunähme, so würde dadurch eine beschleunigte Expansionsbewegung eintreten. Diese Expansionsbewegung würde bei längerem Bestehen eine Abnahme der plötzlich vermehrten inneren Wärme veranlassen. Diese Expansionsbewegung würde mit abnehmender Geschwindigkeit sich fortsetzen, wenn in Folge der Trägheit das Volumen überschritten würde, bei welchem für die vermehrte Masse das Gleichgewicht zwischen den Gravitationskräften und der Expansionswirkung der inneren Wärme erreicht wäre.

Wenn schliesslich die Expansionsbewegung sich erschöpft hätte, würde die innere Wärme, welche ursprünglich zu gross war, nunmehr zu klein geworden sein, die Gravitationswirkung würde überwiegen und das Volumen würde abzunehmen beginnen. Diese Contractionsbewegung würde so lange mit Beschleunigung vor sich gehen, bis wieder das Volumen erreicht wäre, bei welchem die vermehrte Masse sich abermals in stabilem Gleichgewichte befände. In Folge der Trägheit aber würde mit abnehmender Geschwindigkeit die Contractionsbewegung sich fortsetzen, und wenn dieselbe schliesslich erloschen wäre, würde wiederum die innere Wärme zu gross sein und eine erneute Expansion beginnen.

Aus grosser Entfernung würde eine solche Gaskugel, die sich abwechselnd ausdehnt und zusammenzieht, den Eindruck eines veränderlichen Sternes machen, da der periodische Temperaturwechsel einen periodischen Wechsel der Helligkeit des Gestirnes veranlassen würde [2]).

Denkbar ist andererseits auch der Fall, dass zwei kosmische Gebilde

[1]) Vergl. Ritter, Wied. Ann. Bd. 17, S. 322 u. s. f.
[2]) Vergl. Ritter, Wied. Ann. Bd. 13, S. 360 u. s. f.

mit erheblich grösseren Geschwindigkeiten zusammenstossen, als ihrer gegenseitigen Gravitationswirkung entspricht. Dieser Fall kann eintreten, wenn beide Weltkörper bereits ansehnliche, passend gerichtete Eigenbewegungen besassen, ehe sie sich gegenseitig merklich anzuziehen begannen.

Dann wird nach der Vereinigung beider Massen die innere Wärme U der Gesammtmasse einen solchen Werth annehmen, dass es kein Volumen mehr giebt, bei welchem eine Umkehr der Expansionsbewegung eintritt, die durch die Vergrösserung von U eingeleitet wird.

Je nachdem das Arbeitsäquivalent U der Wärmemenge, welche der durch die Vereinigung beider neugebildeten Weltkörper unmittelbar nach dem Zusammenstosse enthält, grösser oder kleiner ist, als der Potentialwerth A der Masse des neuen Himmelskörpers, wird die Masse sich entweder in den Weltraum zerstreuen, oder es wird ein kosmisches Gebilde entstehen, welches sein Volumen periodisch vergrössert und verkleinert. Auf Grund dieser Betrachtung theilt Ritter die Himmelskörper in zwei Hauptclassen ein. Die erste Classe enthält die centripetalen Gebilde, bei welchen der Bildungsprocess in einer allgemeinen Annäherungsbewegung der Massentheilchen gegen das Attractionscentrum bis seinen Abschluss findet; zu dieser Classe gehören jedenfalls die Sonne, die Planeten, alle Fixsterne und manche Nebelflecken.

Die zweite Classe umfasst die centrifugalen Gebilde, bei welchen der durch einen Zusammenstoss eingeleitete Process mit einer allgemeinen Zerstreuung der Massentheile im unendlichen Raume endet; zu dieser Classe gehören vielleicht manche weit ausgedehnte Nebelflecken und manche Kometen [1]).

Jedenfalls ist dieser Gesichtspunkt, die nebelartigen Himmelskörper zu betrachten, neu; er ist aber besonders deshalb beachtlich, weil es sonst schwierig erscheint, die zum Leuchten solcher Himmelskörper erforderliche Wärme zu erklären. Ein einfacher Verdichtungsprocess, ähnlich dem Ballungsacte, durch den wir uns nach der Kant-Laplace'schen Hypothese unser Sonnensystem entstanden denken, würde bei Gebilden von so geringer Dichte kaum zur Erklärung so hoher Temperaturen ausreichen, wie wir sie nach den Spectralbeobachtungen für manche Nebelflecken anzunehmen geneigt sind.

22. Die Zulässigkeit der Grundlagen der Ritter'schen Hypothese.

Man kann zunächst zugeben, dass es äusserst wahrscheinlich ist, die Sonne befinde sich im gasförmigen Zustande. Ferner wird eine im Weltraume befindliche Gaskugel, welche durch Strahlung Wärme abgiebt

[1]) Vergl. Ritter, Wied. Ann. Bd. 12, S. 460 u. s. f. und Bd. 13, S. 375 u. s. f.

sich zwar nicht vollständig im adiabatischen Wärmegleichgewichte befinden, es werden aber, wie auch in unserer Erdatmosphäre, in den oberflächlichen Schichten einer solchen Gaskugel unausgesetzt Strömungen entstehen, durch welche erhebliche Abweichungen vom adiabatischen Zustande fortwährend wieder ausgeglichen werden. Man kann sich demnach sehr wohl vorstellen, dass der durchschnittliche Zustand unserer Sonne, zumal aber der Zustand der inneren Masse derselben, welcher nicht wesentlich mehr an dem Energieverluste durch Strahlung theilnimmt, sehr nahe mit dem adiabatischen Gleichgewichte übereinstimmen muss.

Ganz erhebliche Bedenken muss man jedoch gegen die Annahme geltend machen, dass bei Temperaturen von Millionen von Graden und bei Drucken von Millionen Atmosphären eine Substanz sich auch nur annähernd so verhalte, wie ein vollkommenes Gas. Wir wissen vielmehr, dass schon innerhalb der sehr engen Grenzen von wenigen hundert Graden und der geringen Druckunterschiede, welche wir in unseren Laboratorien hervorzubringen im Stande sind, alle Gase bereits sehr erheblich vom Gay-Lussac'schen und Mariotte'schen Gesetze abweichen.

Da wir die Zustandsänderungen der Gase nur auf eine sehr enge Strecke hin messend verfolgen können, sind wir durchaus nicht berechtigt aus der Beschaffenheit der für ein so enges Gebiet gültigen empirischen Formeln Schlüsse zu ziehen, wie sich Körper bei ausserordentlich hohen Drucken und Temperaturen verhalten werden. Ebenso erscheint es kaum zulässig, die für niedrigere Temperaturen gefundenen Gesetze der Wärmestrahlung auch nur näherungsweise für gültig zu halten, wenn es sich um Temperaturen handelt, die wir bei keiner irdischen Wärmequelle zu erreichen im Stande sind. So hochinteressant die Resultate der Ritter'schen Rechnungen auch sind, und so sehr man auch Ursache hat, die geistvolle Art zu bewundern, mit der Ritter seine Anschauungen bis zu den äussersten Consequenzen rechnend verfolgt und für eine Erklärung der Einzelheiten der Sonnenphysik dienstbar gemacht hat, so würde es doch wohl ungemein gewagt sein, aus seinen Rechnungsresultaten Schlüsse über den wirklichen Sachverhalt ziehen zu wollen.

23. Schlussbetrachtung über die Erhaltung der Sonnenenergie.

Nachdem die verschiedenen Theorien zusammengestellt worden sind, nach welchen man sich einen Wiederersatz, eine Wiederherstellung oder nahezu unbegrenzte Dauer der von der Sonne unserer Erde zugesendeten Wärme- und Lichtstrahlen vorstellen kann, geziemt es sich wohl, das

Ergebniss der einzelnen Paragraphen nochmals zu überblicken und hinsichtlich ihres Inhaltes an Wahrheit zu vergleichen.

Man wird auch bei der Behandlung dieser Fragen streng die Regel innehalten müssen, dass wir nur berechtigt sind, mit solchen Kräften und Wirkungen zu rechnen, welche uns durch die Erfahrung bereits zuverlässig bekannt sind. Da, wo es sich um die Anwendung empirischer Formeln handelt, werden wir im Allgemeinen nicht berechtigt sein, die Gültigkeit dieser Formeln über diejenigen Grenzen auszudehnen, innerhalb welcher die Erfahrungsresultate lagen, die zur Aufstellung der Formeln geführt haben.

Von diesem Standpunkte aus muss man die von Helmholtz gegebene Erklärung der Erhaltung der Sonnenstrahlung für diejenige ansehen, gegen welche sich die wenigsten Einwürfe machen lassen. Andererseits befriedigt dieselbe allerdings insofern nicht, als sie keine Aufklärung darüber giebt, welche Wirkungen die in den Weltraum zerstreuten unermesslichen Energiemengen dort hervorbringen. Dieses Schicksal theilt die Helmholtz'sche Theorie übrigens mit derjenigen, welche Mayer, Waterston und Thomson aufgestellt haben, nach welcher die Sonnenstrahlung durch in das Centralgestirn hineinstürzende Meteoriten erhalten werden soll. Diese beiden Theorien ergänzen sich sonst gegenseitig ausserordentlich vortheilhaft; die eine lehrt, dass durch Zusammenziehung der Sonnenmasse eine Verkleinerung ihres Durchmessers und eine Abnahme der Rotationsdauer eintrete; aus der anderen hingegen folgt, dass durch eine Zunahme der Sonnenmasse eine Vergrösserung des Durchmessers und ein Anwachsen der Rotationsdauer stattfindet. Dass Meteorsteine in nicht unbeträchtlicher Zahl auf die Sonnenoberfläche niederfallen, kann nach Analogie derartiger auf der Erde beobachteten Vorgänge nicht bezweifelt werden. Ob freilich dieser Meteoritensturz auf der Sonnenoberfläche ein derart häufiges Ereigniss ist, dass seine Wirkungen gegen die einer fortgesetzten Schrumpfung der Sonnenmasse als sehr wesentlich in Betracht zu ziehen sind, muss bezweifelt werden.

Auch die Ritter'sche Hypothese, nach der es ungewiss erscheint, ob eine Wärmeausstrahlung der Sonne wirklich eine merkliche Temperaturerniedrigung derselben nach sich zieht, lässt die Frage unbeantwortet, was aus jenen ungeheuerlichen Energiemengen wird, welche die Sonne unausgesetzt in den Weltraum hinaussendet.

Man kann sich zwar vorstellen, dass das gesammte Weltall so gross sei, dass unser Sonnensystem sich zu demselben nur verhält, wie ein Atom zu einem Körper von beträchtlicher Ausdehnung. Alsdann würde schliesslich jeder Strahl, welchen die Sonne aussendet, wenn auch mancher vielleicht erst in undenkbar weiter Ferne, auf einen Himmelskörper treffen, der den Strahl hinderte, sich mit seinem Energieinhalte in die Unendlichkeit hinaus zu verlieren [1]). Verfolgt man diese Ideenrichtung aber

---

[1]) Olbers (Bode, Astron. Jahrb. f. 1826, S. 110 bis 121) behauptet: „dass die Annahme einer unendlichen Zahl von Licht und Wärme ausstrahlender Körper (Fix-

weiter, so wird man durch dieselbe zu der metaphysischen Frage geführt, auf welche naturwissenschaftliche Erkenntniss niemals Antwort geben wird: ist unser Weltsystem hinsichtlich seiner Masse und räumlichen Ausdehnung unendlich? oder existirt irgendwo eine Begrenzung? und wodurch wird dieselbe gegeben?

Ist das Weltsystem aber unendlich, so ist es auch sein Energieinhalt, und die Frage danach, was aus den in das Weltall zerstreuten Energiemengen der Sonne wird, ist eine ziemlich müssige, da deren Wirkungen vielleicht erst in endloser Ferne erfolgen.

Genau betrachtet, kehren die beim Ballungsacte mit der Sonnenmasse concentrirten Energiemengen, welche ursprünglich im Weltraume vertheilt waren, doch nur wieder dahin zurück, woher sie gekommen waren, so dass man es mit einer Art Kreislauf zu thun hat.

Die einzige Theorie, nach welcher die durch Strahlung ausgegebene Energie der Sonne nicht nur ersetzt, sondern thatsächlich aufs Neue zurückgewonnen würde, ist die, welche William Siemens entwickelt hat. Es ist auch die Hypothese, welche verhältnissmässig von den meisten Eigenschaften der Sonne und von deren Einfluss auf andere Naturerscheinungen Rechenschaft zu geben im Stande ist. Ihre wissenschaftlichen Grundlagen sind jedoch keine festen So grossartig diese Theorie auch concipirt, so meisterhaft sie ins Einzelne durchgeführt ist, vertritt sie doch immerhin insofern einen einigermaassen beschränkten, naiven Standpunkt, als sie zu sehr das Sonnensystem für sich allein, losgelöst von seinem Zusammenhange mit dem ganzen Weltall, betrachtet.

Gewiss hat der Gedanke etwas ungemein Verführerisches sich vorzustellen, dass in der Natur Vorkehrungen getroffen seien, um die Wärme der Sonne für lange oder gar ewige Dauer zu erhalten, so dass dadurch den Zuständen auf unserer Erde ein nahezu unbegrenztes Bestehen gesichert sei. Wer wollte leugnen, dass, wenn man an der Hand der Mechanik des Himmels das Weltsystem durchmustert, dieses den Eindruck macht, als sei es stabil und unveränderlich! — Ist diese Unveränderlichkeit aber nicht nur ein Schein, der uns trügt, weil wir von unserem zeitlich und räumlich so beschränkten irdischen Standpunkte aus urtheilen? Giebt es nicht Anzeichen genug in der Physik des Himmels, welche andererseits dafür sprechen, dass nicht nur alles Irdische, sondern auch das ganze Weltall einem grossen Werdeprocesse unterliegt, in welchem nichts ewig ist, als die Veränderlichkeit und der Wechsel?

Kann man sich nicht auch damit trösten, dass auf alle Fälle die definitive Erkaltung unserer Sonne eine noch sehr ferne Katastrophe ist, und dass auch die schönsten Dinge dieser Welt nicht für eine ewige Dauer gemacht zu sein scheinen, dass vielmehr Alles einem ewigen Werden, gleichzeitig aber auch einer ewigen Vervollkommnung unterliegt?

---

sternen) nothwendig zu dem Schlusse führt, dass das ganze Himmelsgewölbe überall in einem Glanze und in einer Wärme strahlen müsse, wie gegenwärtig die Sonnenscheibe."

So anziehend solche Excurse über den Anfang und das Ende der Dinge auch sein mögen, so viel sie auch dazu beitragen mögen uns aufzuklären über die Bescheidenheit, mit welcher der Mensch über seine Stellung im Weltall zu denken hat: zu zuverlässigen Resultaten werden solche Betrachtungen niemals führen können, weil sie uns nöthigen, von dem engen Raume, welcher unserer directen Erfahrung zugänglich ist, auf Verhältnisse zu schliessen, welche weit über die Grenzen hinausragen, innerhalb welcher unsere Erfahrungssätze gültig sind; dann sind wir aber nicht mehr im Stande zu beurtheilen, wie weit solche Schlüsse durch unvollkommene Analogie in Folge der unvermeidlichen Fehler, die allen unseren Beobachtungen anhaften, von der Wahrheit abweichen.

Anhang.

24. Ueber die Atmosphären fester Weltkörper.

Die eigenthümliche Betrachtungsweise Ritter's kann mit Erfolg auch auf den Fall angewendet werden, dass man es mit einem Himmelskörper zu thun hat, welcher einen festen Kern und eine gasförmige Hülle, also eine Atmosphäre, besitzt.

Ist die Gravitationsbeschleunigung [1]) an der Oberfläche des festen Kernes $N.g$ und der Halbmesser desselben $\lambda . r$ (wobei r der Erdradius), so nimmt die bekannte Differentialgleichung, welche den Formeln für barometrische Höhenmessungen zu Grunde liegt (vgl. Bd. 2, S. 778, Gl. 2), die Form an:

$$dp = -\frac{1}{v} \cdot N \cdot \lambda^2 \cdot r^2 \cdot \frac{d\varrho}{\varrho^2} \quad \text{. . . . . 25)}$$

Hierin bedeutet p den Druck innerhalb der Atmosphäre im Abstande ϱ vom Mittelpunkte des Himmelskörpers, v das specifische Volumen des Gases seiner Atmosphäre an jener Stelle. Multiplicirt man beiderseitig mit $-v$, so nimmt die Gleichung die Form an:

$$-v \cdot dp = N \cdot \lambda^2 \cdot r^2 \cdot \frac{d\varrho}{\varrho^2}.$$

Berücksichtigt man, dass beim adiabatischen Gleichgewichte der Atmosphäre:

$$O = c_p \, . \, dT - \frac{1}{J} \cdot v \cdot dp$$

und somit in diesem Falle:

$$v \, . \, dp = J \, . \, c_p \, . \, dT \quad \text{. . . . . 26)}$$

ist, so erhält man:

$$-J \cdot c_p \cdot dT = N \cdot \lambda^2 \cdot r^2 \cdot \frac{d\varrho}{\varrho^2}.$$

---

[1]) Vergl. Ritter, Wied. Ann. Bd. 10, S. 135.

Durch Integration ergiebt sich, wenn man annimmt, dass an der Oberfläche des festen Kernes die Temperatur T_0 herrscht, und an der Grenze der Atmosphäre, in einer Höhe H über dem festen Kerne, die Temperatur den absoluten Nullpunkt erreicht:

$$-J \cdot c_p \cdot \int_{T_0}^{0} dT = N \cdot \lambda^2 \cdot r^2 \int_{\lambda \cdot r}^{\lambda \cdot r + H} \frac{d\varrho}{\varrho^2}.$$

Durch Ausführung der angedeuteten Integration erhält man:

$$J \cdot c_p \cdot T_0 = N \cdot \lambda^2 \cdot r^2 \cdot \left(\frac{1}{\lambda \cdot r} - \frac{1}{\lambda \cdot r + H}\right).$$

Hieraus kann man die Höhe der Atmosphäre berechnen und findet:

$$H = \frac{\frac{J \cdot c_p \cdot T_0}{N}}{1 - \frac{J \cdot c_p \cdot T_0}{N \cdot \lambda \cdot r}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 27)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Höhe der im adiabatischen Gleichgewichtszustande befindlichen Atmosphäre eines Weltkörpers nur abhängig ist von der Temperatur ihrer untersten Schicht und ganz unabhängig von der Dichtigkeit des Gases, aus welchem die Atmosphäre besteht.

Führt man in diese Formel die für trockene atmosphärische Luft und die Erde gültigen Werthe ein, nämlich:

$$c_p = 0{,}2375 \quad N = 1 \quad \lambda = 1,$$

so findet man, wenn man $J = 425$ setzt und die absolute Temperatur an der Erdoberfläche $= 273^0$, also Null Grad Celsius annimmt,

$$H = 27500 \text{ Meter}$$ [1]).

Man erkennt leicht, dass die Atmosphärenhöhe $H = \infty$ wird, wenn die Temperatur T_0 an der Oberfläche des festen Kernes den Werth:

$$T_0 = \frac{N \cdot \lambda \cdot r}{J \cdot c_p} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 28)$$

annimmt.

Diesen Grenzwerth der Oberflächentemperatur des festen Kernes, für welchen die Höhe H der Atmosphäre unendlich gross wird, nennt Ritter die Dispersionstemperatur des betreffenden Weltkörpers. Ueberschreitet die Temperatur an der Oberfläche des festen Kernes diese Grenze, so würde die Gravitationskraft des Himmelskörpers nicht mehr genügen, eine Zerstreuung der Atmosphäre in den unendlichen Weltraum zu verhüten.

Für eine reine Wasserstoffatmosphäre ($c_p = 3{,}409$) erhält man:

---

[1]) Vergleiche Seite 781.

Name des Weltkörpers	N	λ	Dispersions-temperatur T_0
Erde	1	1	4404
Mars	0,382	0,540	908
Mercur	0,521	0,378	867
Mond	0,164	0,273	197

Bei einem ruhenden Weltkörper von der Grösse und Masse des Mondes würde also eine Wasserstoffatmosphäre nicht mehr bestehen können, wenn die Oberflächentemperatur desselben höher wäre als minus 76° C.

Führt man für den Mond die Rechnung durch unter der Annahme, dass die Atmosphäre desselben aus gesättigtem Wasserdampf bestehe[1], und setzt man ausserdem voraus, dass Wasserdampf unter Null Grad sich wie ein vollkommenes Gas verhalte, so findet man, dass eine derartige Atmosphäre nur bestehen könne, wenn die Oberflächentemperatur derselben niedriger als — 50° C. wäre.

Nimmt man Rücksicht auf die Drehbewegung des Mondes, durch welche bedingt ist, dass die Mondatmosphäre nicht höher als 21 Mondradien sein kann, setzt man also:

$$H = 21 \,.\, \lambda \,.\, r,$$

so ergiebt sich für eine Atmosphäre von gesättigtem Wasserdampf die Dispersionstemperatur der Mondoberfläche zu — 60° C. Das Fehlen einer Mondatmosphäre dürfte hierdurch erklärt werden können.

Wahrscheinlicherweise hängt das Zunehmen der Schweiflänge der Kometen bei deren Annäherung an die Sonne damit zusammen, dass mit wachsender Annäherung an die Sonne die Oberflächentemperatur der Meteoriten, aus welchen die Kometen vermuthlich zusammengesetzt sind, in Folge der zunehmenden Strahlung sich mehr und mehr der Dispersionstemperatur nähert und in Folge dessen die flüchtigen Bestandtheile der Oberfläche eine Gasatmosphäre von beträchtlicher Ausdehnung bilden.

Nach einem kleinen Planeten in grösserer Nähe der Sonne hat man deshalb vielleicht bis jetzt vergeblich gesucht, weil bei sehr kleinem Abstande von der Sonne die Oberflächentemperatur eines solchen Himmelskörpers in Folge der energischen Wärmezustrahlung höher als seine Dispersionstemperatur sein würde.

[1]) Vergl. Ritter, Wied. Ann. Bd. 10, S. 139.

V.

DIE GESCHICHTE

DER

MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE

A. Die Vorgeschichte.

1. Der Zusammenhang der mechanischen Wärmetheorie mit den Vorstellungen vom Wesen der Wärme.

Man hält neuerdings vielfach die mechaniche Theorie der Wärme für untrennbar von der Hypothese, dass das Wesen der Wärme in einer Bewegung der Molecüle zu suchen sei. Dies ist jedoch insofern unrichtig, als vielmehr der charakteristische Gedanke dieser neuen Disciplin nur darin zu suchen ist, dass jede Kraftäusserung irgend welcher Art, sei dieselbe nun Wärme, Licht, Elektricität, Magnetismus, ein chemischer oder physiologischer Vorgang, ihrer Quantität nach in mechanischem Arbeitsmaasse gemessen werden, und dass nur Transformationen vorhandener Kraftgrössen, niemals aber Neuschöpfungen oder Vernichtung von Kraft stattfinden kann. Die Hypothese, dass Wärme stets Molecularbewegung sei, hat sich zwar Hand in Hand mit der allgemeinen atomistischen Auffassung der Naturvorgänge äusserst fruchtbar erwiesen, die Formeln und zumal die Methoden der mechanischen Wärmetheorie sind jedoch von dieser Art der Auffassung ganz unabhängig.

Der Grundgedanke, dass Wärme eine Kräfteform ist, dass Wärme nach bestimmten Maassverhältnissen in andere Kräfteformen umgesetzt werden kann, ist ganz modern und in klarer Conception zuerst durch Robert Mayer ausgesprochen worden.

Für die Anschauung jedoch, dass Kraftmengen weder geschaffen noch vernichtet werden können, finden sich Andeutungen schon in ziem-

lich früher Zeit. Die Vorstellung aber, dass Wärme eine Bewegung kleinster Theile sei, lässt sich bereits im Alterthume nachweisen, wenngleich die Meinung, dass Wärme ein Stoff sei, bis über den Anfang dieses Jahrhunderts hinaus die herrschende geblieben und erst durch Rumford und Davy überwunden worden ist.

Die Vorgeschichte der mechanischen Wärmetheorie beschäftigt sich zunächst mit der allmählichen Umgestaltung der Anschauungen über das Wesen der Wärme und dann mit der Entwickelung des Satzes von der Erhaltung der Energie zu immer grösserer Klarheit. Die Vorgeschichte endet hiernach mit dem Beginne der Arbeiten Rumford's, Davy's und deren Zusammenfassung durch Joung am Anfange dieses Jahrhunderts.

2. Die Vorstellungen der Alten von der Wärme.

Die älteste Vorstellung, welche wir in den ersten Anfängen griechischer Philosophie finden, war die, das Feuer als einen Urstoff, als ein Element anzusehen. Auch die Pythagoreer halten alle Elemente, somit auch das Feuer, für einen Stoff[1]).

Heraklit, dem Dunklen, war das Feuer das Princip aller Dinge, das Bild selbstwirkender Kraft und Thätigkeit. Nach ihm ist das Feuer durch eine unwiderstehliche Begierde getrieben, sich in eine bestimmte Existenz umzuwandeln. Bei ihm zuerst entwickelte sich der Begriff von der ewigen Veränderlichkeit der Natur und einer ewigen harmonischen Gesetzmässigkeit im Wechsel.

Bei Anaxagoras findet sich schon der schöne Gedanke, dessen consequenter Durchführung unsere Zeit so grosse fruchtreiche Entdeckungen verdankt: „Nichts tritt ins Sein oder wird zerstört, sondern Alles ist eine Zusammenstellung oder Aussonderung von Dingen, die schon vorher existirten.“ Diese Idee, welche so lebhaft an unsere Vorstellungen von der Constanz der Masse und der Energie erinnert, klingen lebhaft wieder bei Empedokles, welcher sagt:

„Thoren denken, es könne zu sein beginnen, was nie war,
Oder es könne, was ist, vergehen und gänzlich verschwinden!“

Empedokles lehrte jedoch wieder, es gäbe vier Urelemente, Erde, Luft, Feuer und Wasser; alle Dinge seien nur Mischungen dieser vier Stoffe.

Nach Demokritos existiren bloss Atome und Raum; das Heisse, das Kalte, wie alle Qualitäten der Dinge bestehen nach ihm nur in der Form. Die Atome sind ihm die Urelemente, aus welchen durch Zahl, Grösse, Gestalt und Lage alle Dinge hervorgehen. Er schrieb seinen

---

[1]) Aristoteles, Metaphysik, erstes Buch, fünftes Capitel.

Atomen Bewegung zu; und behauptete, jede Bewegung werde durch eine oder mehrere frühere Bewegungen bestimmt. Die Atome des Feuers sind nach ihm fein, glatt und rund und können daher alle Körper durchdringen, sie warm machen.

Am ausgebildetsten erscheinen die Vorstellungen über das Wesen der Wärme in der Atomistik des Demokrit. Er nimmt besondere Wärmeatome von kugeliger Gestalt an und schreibt deren Bewegung die damals bekannten Wärmeerscheinungen zu. Bei ihm zuerst auch findet sich eine Vorstellung von den Grundsätzen moderner Wissenschaft, denn von ihm rührt der Satz her: „Aus Nichts wird Nichts und Nichts kann zu Nichts vergehen" [1]).

Beachtlich ist, dass wenigstens in Anwendung auf Astronomie die Vorstellung von einer Ewigkeit der Bewegung auch schon bei Plato und Aristoteles angetroffen wird.

Während die grossen Philosophenschulen des Alterthums mit ihrer deductiven Methode wenig oder gar nichts Neues an Ansichten über die Wärme gebracht haben, beschäftigte sich Epikur, welcher die demokritische Atomistik wieder aufnahm, aufs Neue eingehender mit diesen Fragen, ohne jedoch scheinbar wesentlich über dieselbe hinaus zu gehen. Wichtig erscheint jedoch bei ihm die Wiederkehr des demokritischen Satzes: „Aus Nichts wird Nichts, denn sonst könnte aus Allem Alles werden."

Ein Theil seiner Anschauungen ist uns durch Lucretius in dessen Lehrgedicht: „De rerum natura" übermittelt worden und zeigt auch in diesem vielleicht nicht ganz ungetrübten Spiegel eine überraschende Richtigkeit der Naturauffassung, die wunderbar mit der Unklarheit der übrigen philosophischen Schulen contrastirt.

Die Sätze von der Constanz der Materie und der Erhaltung der Kraft wurden nach Lucretius von Epikur dadurch begründet, dass er darauf hinwies, es gäbe keinen Ort, wohin aus dem Universum Atome entfliehen könnten oder aus welchem neue Kraftwirkungen in das Universum eindringen könnten. Bekanntlich hat späterhin auch Leibniz in ganz ähnlicher Weise geschlossen (vergl. S. 877).

Die interessante Stelle bei Lucretius [2]) lautet nach M. Seydel's metrischer Uebersetzung:

„Niemals war auch dichter vorher noch lockrer der Urstoff;
Denn er vermehrt sich nie, noch vermindert er sich durch Zerstörung,
Deshalb war die Bewegung, die jetzt in den Urelementen
Herrscht, schon von jeher da, und so wird sie auch künftig noch dasein."

„Was bisher schon entstand, wird unter der gleichen Bedingung
Ferner entstehen und bestehen, wird wachsen und blüh'n und erstarken
Je nach dem Maass, das jedem verlieh'n durch natürliche Satzung."

---

[1]) Nach Diogenes Laertius, IX, 44; Aristoteles, Phys. I, 4.

[2]) T. Lucreti Cari, De rerum natura libri sex, lib. II, v. 294 — 307.

„Denn kein Platz ist vorhanden, nach welchem die Theile des Urstoffs
Könnten entflieh'n, kein Platz, von wo aus erneuerte Kräfte
Brächen herein, die Bewegung und Natur der Dinge zu ändern."

Mehrfach ist auch auf eine Stelle in Cicero's Tusculanen [1]) hingewiesen worden, als Beweis dafür, dass den römischen Philosophen die Ideen von der Constanz der Kraft nicht fremd gewesen seien. Die betreffende Stelle ist dem Phaidros des Plato entlehnt und es erscheint mir daher von höherer Bedeutung, dass auch in den Lehren der Philosophenschule der Akademiker das wichtige Princip einen Platz gehabt hat. Bekannt genug ist es ja, dass der Gedanke von der Ewigkeit der Materie einer der Grundpfeiler antiker Weisheit gewesen ist.

Da hinsichtlich der ciceronianischen Stelle mehrfach Zweifel laut geworden sind, ob die bemerkenswerthe Schlussfolgerung nicht bloss auf geistige Bewegungs- und Lebenserscheinungen zu beziehen sei, gebe ich die platonische Stelle in ganzer Ausdehnung. Mir erscheint es nicht zweifelhaft, dass Plato seine Betrachtungen ganz allgemein auf Bewegung erstreckt und aus dem allgemeinen Satze alsdann nur für den speciellen Fall seine Folgerungen zieht. Es handelt sich nämlich an dieser Stelle, welche wir im Folgenden mittheilen, um einen Beweis für die Unsterblichkeit der Seele. Plato [2]) sagt:

„Jede Seele ist unsterblich; denn das immer in Bewegung Befindliche ist unsterblich. Dasjenige aber, welches ein Anderes bewegt und von einem Anderen bewegt wird, hört auf zu leben, sobald seine Bewegung aufhört. Nur das, was sich selbst bewegt, hört, weil es sich ja nicht selbst verlässt, niemals auf in Bewegung zu sein, sondern auch für alles Andere, was in Bewegung ist, ist dieses die Quelle und der Anfang der Bewegung. Der Anfang aber ist ungeworden. Denn aus dem Anfange muss alles Werdende werden, er selbst aber nicht aus irgend Einem. Denn wenn der Anfang aus etwas würde, so würde er nicht aus dem Anfange werden. Da er also ein Ungewordenes ist, so muss derselbe auch unvergänglich sein. Denn wenn der Anfang weggefallen ist, so wird weder er selbst jemals aus Etwas, noch sonst etwas Anderes aus ihm werden, da ja doch alles aus dem Anfange werden muss. So ist denn der Anfang der Bewegung das, was sich selbst in Bewegung setzt. Dies kann aber weder vergehen noch werden oder es muss der ganze Himmel und die ganze Natur zusammenstürzen und stillstehen, ohne jemals wieder einen Anlass zur Bewegung zu haben. Da sich aber das durch sich selbst Bewegte als unsterblich erwiesen hat, so wird man gerade dies mit Recht als Begriff und Wesen der Seele bezeichnen u. s. f."

---

[1]) Tuscul. disput. I, 23.

[2]) Phaedrus, p. 245. c. Die thunlichst wort- und sinngetreue Uebersetzung der Stelle verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Dr. Johnson, Chemnitz.

3. Die Scholastik und die Renaissance.

Die naive Anschauung, dass Wärme ein Stoff sei, war sämmtlichen antiken naturphilosophischen Anfängen gemeinsam; selbst die verhältnissmässig am meisten fortgeschrittene atomistische Schule glaubte die Wärmeerscheinungen auf die Wirkung von Wärmeatomen zurückführen zu müssen.

Es ist leicht begreiflich, dass das Mittelalter nicht zu einer höheren Auffassung zu gelangen im Stande war, da das wissenschaftliche Denken der ,bendländischen Culturvölker in jener Zeit durch die Religion vollständig ,usgefüllt war und die Beschäftigung mit der Natur für gottlos [1]), für eine Entfremdung von Christus gehalten wurde. Statt sich an die Erscheinungswelt zu wenden, glaubte man alle Weisheit in der Bibel oder in Aristoteles vereinigt zu finden. Das Wesen der Dinge suchte man icht durch Beobachtungen zu erkennen, sondern meinte dasselbe durch ogische und wörtliche Unterscheidungen ergründen zu können. Erst achdem im Zeitalter der Renaissance sich das Bewusstsein mehr und ıehr Bahn zu brechen begonnen hatte, dass das Denken frei sein müsse, an eine religiösen oder philosophischen Schulschranken gebunden sein dürfe, ehrte man zur Natur und zur Betrachtung derselben zurück. In diesem eistesfrühling finden sich auch die ersten Anfänge zu einer den Thatıchen mehr entsprechenden Auffassung über das Wesen der Wärme, ad ebenso können hier schon die deutlichen Spuren jener Gedanken erannt werden, welche jetzt als leitende Grundsätze an der Spitze der ethode der exacten Naturwissenschaften stehen.

An erster Stelle ist hier Gassendi [2]) zu nennen, welcher die atoistischen Lehren Epikur's dadurch wieder zugänglich machte, dass das zehnte Buch des Sammelwerkes des Diogenes Laërtius, elches von Epikur und dessen Lehrgebäude handelt, einer ausführhen Betrachtung unterzog. Die Atomistik wurde von Gassendi aus m Schutt des Alterthums hervorgesucht und der mit aristotelischer ilosophie verwachsenen Scholastik gegenüber gestellt.

Der Wärme schrieb er eine ganz besondere Bedeutung zu; er beuptete, die Wärme sei durch die ganze Welt ausgegossen, die Wärme nne auch die Seele der Welt genannt werden. Das Wesen der Wärme ht er in bewegten, kugelförmig gestalteten Wärmeatomen, während er n Kälteatomen pyramidale oder tetraëdrale Gestalt zuschrieb [3]). Auch Gesetze von der Constanz der Materie und der Energie dämmerten

---

[1]) Eine Meinung, die übrigens auch Sokrates schon vertreten haben soll.

[2]) Gassendi, Animadversiones in decimum librum Diogenis Laërtii qui est de moribus placitisque Epicuri. Ed. test. Lugduni 1649.

[3]) Gassendi, Syntagma philos. lib. VI, c. 6. Hagae 1655.

bereits in dem klaren Kopfe [1]). Das Entstehen und Vergehen der Dinge ist nach ihm nichts als Verbindung und Trennung der Atome. Alle Veränderung ist ihm nur Bewegung der Theile eines Dinges. Mit ech wissenschaftlicher Gewissenhaftigkeit vermied er Probleme, die vom Boden der Erfahrung hinweg führen. Gassendi's Vorstellungen von der Beschaffenheit der Gase enthalten schon wesentliche Anklänge an unsere moderne kinetische Theorie der Gase [2]).

Nicht wesentlich hinter dem Vorgenannten steht Magnenus zurück, welcher sich grosse Verdienste um die Wiederbelebung der Atomistik und Verbreitung der demokritischen Lehre hauptsächlich in Italien erworben hat. Auch ihm ist es jedoch nicht gelungen sich von den irrigen Meinungen der herrschenden aristotelischen Lehre hinsichtlich des Wesens der Wärme ganz frei zu machen. Zwar bekämpft er die Meinung des grossen Stagiriten, dass die Wärme ein Element [3]) sei, aber auch er spricht von kugelförmigen Wärmeatomen [4]). Er schreibt der Wärme eine auflösende Kraft zu, aber seine *„spiritus ignei"* [5]) erinnern doch sehr an die Lehre vom Wärmestoff.

Neben, eigentlich sogar vor Gassendi, ist Bacon v. Verulam zu nennen, welcher allgemein, obgleich nicht mit vollem Rechte, als der alleinige Begründer der naturwissenschaftlichen Methode angesehen wird. Obgleich er die Wärme mit Vorliebe behandelt und deutlich ausspricht, dass Wärme eine Art der Bewegung sei, waren seine Anschauungen von derselben doch höchst unklar; so stellt er z. B. die mystische astrologische „Wärme" eines Metalles, Sternbildes etc. ohne Bedenken mit der physikalischen Wärme in eine Reihe [6]).

4. Cartesius, Hobbes, Locke, Spinoza, Toland.

Der erste, welcher in seinen Ansichten über das Wesen der Wärme sich von der Vorstellung eines Wärmestoffes frei gemacht hat, ist Descartes. Derselbe sagt, nachdem er ausgeführt hat, dass die Gase aus getrennten Molecülen bestehen, welche sich unabhängig von einander

---

[1]) Gassendi sagt z. B. (Animadv. etc. Bd. I, S. 241): „Ich bemerke, dass die eingeborene Kraft der Atome weder verloren geht, wenn die concreten Körper ruhen anfangen, sondern nur gehemmt wird, noch erzeugt wird, wenn die Körper anfangen sich zu bewegen, sondern nur ihre Freiheit wieder erlangt, man sagen also, gleich viel Trieb (impetus) bleibe beständig in den Körpern, wie viel von Anfang an dagewesen." Vergl. Berthold, Ber. d. Berl. Akademie, Jahrg. 1875, S. 579.

[2]) Gassendi, Animadversiones in X. libr. Diogenis Laërtii. Lugduni 16.. Bd. I, S. 232.

[3]) Vergl. Magnenus, Democritus reviviscens, Hagae-Comitis 1646, Disput. Cap. II, S. 121.

[4]) A. a. O. S. 232.

[5]) A. a. O. S. 305.

[6]) Lange, Geschichte des Materialismus, Bd. I, III. Aufl., S. 197.

bewegen: „dass hier unter Wärme nichts anderes verstanden werden muss, als eine Beschleunigung der Bewegung in jenen Molecülen, und unter Kälte eine Verlangsamung derselben“ [1]).

Sehr nahe dieser Auffassung steht die Meinung Hobbes' [2]), welcher bereits sorgsam zwischen dem Zustande des erregenden Objectes und der Empfindung im wahrnehmenden Subjecte unterscheidet; er sagt unter anderem: „Licht und Farbe haben Bezug aufs Auge, der Schall aufs Ohr, der Geruch auf die Nase, der Geschmack auf den Gaumen, Wärme, Kälte, Härte, Weichheit und die übrigen Sinnesqualitäten auf den übrigen Körper. Alle diese Qualitäten pflegen Sinnesqualitäten genannt zu werden, und sie sind im Objecte selbst nichts anderes als eine Bewegung der Materie, durch welche das Object auf die Sinnesorgane auf verschiedene Weise wirkt.“ In seinen Elementen der Philosophie [3]) spricht er sich über denselben Gegenstand noch deutlicher aus. Er äussert sich nämlich folgendermaassen: „Wärme wird dadurch erzeugt, dass in der einfachen Bewegung des Mediums die Theile gegenseitig den Ort wechseln, das Licht aber dadurch, dass in derselben einfachen Bewegung die Action sich in einer geraden Linie fortpflanzt.“ Sogar die Identität von Licht und Wärme, welche erst soviel später mit Sicherheit erkannt worden ist, behauptet Hobbes mit unzweifelhafter Klarheit [4]): „Wärme ist nicht die Ursache des Lichtes, sondern in vielen Körpern ist dieselbe Veranlassung (nämlich dieselbe Bewegung) die Ursache sowohl des Lichtes als auch der Wärme. Es verhalten sich also Wärme und Licht nicht wie Ursache und Wirkung, sondern es sind verschwisterte Wirkungen ein und derselben Ursache.“

Mit besonderer Klarheit hat sich Locke [5]) über das Wesen der Wärme ausgesprochen, so dass z. B. Joule seiner denkwürdigen Abhandlung über das mechanische Wärmeäquivalent ein Citat aus einer wenig bekannten Schrift dieses Philosophen vorausschickte. An verschiedenen Stellen seiner Abhandlung über den menschlichen Verstand [6]) spricht er es klar aus, dass er das Wesen der Wärme in einer Bewegung der kleinsten Theile der Körper zu finden glaubt. Den Unterschied zwischen warm und kalt, den unser Gefühl nachweist, sucht er in einer heftigeren oder minder lebhaften Bewegung der Molecüle der Empfindungsnerven, welche durch die entsprechenden Bewegungen in den unsichtbaren kleinsten Theilen der Körper veranlasst werden.

Am deutlichsten jedoch spricht sich Locke in jener von Joule

---

[1]) R. Descartes, Principia philosophiae. Amstelodami 1677. Pars quarta, p. 157.

[2]) Thom. Hobbes, Leviathan. Amstelodami 1668. Pars prima, cap. I, de sensu.

[3]) Hobbes, Elementarum philosophiae sectio prima de corpore. Londini 1655. Edit. princ. pars IV, cap. XXVII, §. 3, S. 258.

[4]) Hobbes, Problemata physica, cap. IV, S. 22. Amstelodami 1668.

[5]) John Locke, geb. 1632, gest. 1704.

[6]) An essay concerning human unterstanding. London 1731. 10. Aufl. S. 93, 98, 99, 101, 285.

und nach diesem von vielen Anderen citirten Stelle aus, welche einer weniger bekannten Arbeit [1]) des Philosophen entnommen ist, die er zum Gebrauche eines jungen Edelmannes dictirt haben soll, dessen Erziehung ihm anvertraut war. Diese Stelle lautet vollständig:

„Wärme ist eine sehr lebhafte Bewegung der unwahrnehmbaren Theile eines Gegenstandes, welche in uns diejenige Empfindung erregt, wonach wir den Gegenstand als warm bezeichnen: was in unserer Empfindung als Wärme erscheint, ist am Gegenstande nur Bewegung. Dies erhellt aus der Art, wie Wärme hervorgebracht wird; denn wir sehen, dass das Reiben eines metallenen Nagels auf einem Brette denselben sehr heiss macht; und die Wagenachsen von Karren und Kutschen sind oft heiss und bisweilen in einem Grade, dass sie in Feuer gerathen, durch das Reiben der Nabe des Rades auf denselben. Auf der anderen Seite besteht der äusserste Grad von Kälte in dem Aufhören dieser Bewegung der unwahrnehmbaren Molecüle, welche für unser Gefühl Wärme bedeutet."

Während wir somit bei diesen drei Philosophen einzelne Aeusserungen finden, welche eine sehr fortgeschrittene, unbefangene Einsicht in das Wesen der Wärme nachzuweisen gestatten, bemerken wir einen auffälligen Rückschritt in dem, was Spinoza über die Natur der Wärme sagt. Die Erklärung dieses auffälligen Umstandes ist wohl darin zu suchen, dass es nicht die Absicht Spinoza's war, die Körperwelt zum Hauptgegenstande seiner Untersuchungen zu machen [2]). In einem Briefe an Oldenburg [3]) nimmt der berühmte Philosoph deutlich für die Materialität der Wärme Partei, indem er über einige Experimente Boyle's mit Salpeter und Salpetersäure sich in folgender Weise ausspricht: „Wie will er (Boyle) zeigen können, dass die Hitze nicht durch einen ganz feinen Stoff erzeugt worden ist? Etwa daraus, dass das alte Gewicht nur um ein Weniges verändert sei? etc. etc." und weiterhin: „ja ich bin überzeugt, dass die Hitze und jenes Auflodern, was der berühmte Mann erwähnt, von einem fremden Stoffe ausgegangen sind."

Auch den ersten Versuch zu einer klaren Formulirung des Satzes von der Erhaltung der Energie treffen wir bei Descartes an. Derselbe stellte den Satz [4]) auf, dass die Quantität der Bewegung im Universum constant bleibe. Wenn auch die Klarheit des Inhaltes des Satzes etwas durch falsche Vorstellungen über das Maass der Kräfte beeinträchtigt wird, so gebührt Descartes immerhin das Verdienst, die Aufmerksamkeit zuerst auf dieses wichtige Princip gelenkt zu haben.

---

1) Elements of natural philosophy. A collection of several pieces of J. Locke. London 1722. S. 224. Das Verdienst, die Originalstelle gefunden zu haben, gebührt wohl G. Berthold, Rumford und die mechan. Wärmetheorie. Heidelberg 1875, nach dem wir auch obige Uebersetzung mittheilen.

2) Vergl. Spinoza, Ethik, Kirchmann'sche Uebersetzung, Berlin 1868, S. 66.

3) Spinoza, Briefe, Kirchmann's Philos. Bibliothek, Bd. 46, S. 36.

4) Cartesius, Principia philosophiae, Amstelodami 1677, P. II, S. 37 und S. 41 und P. III, S. 65.

Während Spinoza unzweifelhaft darüber sich im Unklaren befunden hat, dass die Wärme eine Form der Energie sei, so liegt es jedoch andererseits in der Natur seines philosophischen Systems, dass er von der Unveränderlichkeit der in der Welt vorhandenen Kraft- und Arbeitsvorräthe überzeugt war. Unzweifelhaft wenigstens ist ihm die Substanz unendlich und ihrer Quantität nach unveränderlich; zwischen Substanz und Kraft aber nimmt er eine Wesensidentität an und hält Materie und Kraft nur für zwei verschiedene Modi der Auffassung des Seienden [1]).

Ausführlicher und klarer spricht sich Spinoza über das Princip von der Erhaltung der Kraft in der weniger bekannten Abhandlung: „Von Gott, dem Menschen und dessen Glück [2])“ aus. In dem Capitel, in welchem es „Von der geschaffenen Natur“ handelt, heisst es: „Was nun die allgemeine geschaffene Natur anbetrifft oder die Modi oder Geschöpfe, die unmittelbar von Gott abhängen oder geschaffen sind, so kennen wir von diesen nicht mehr als zwei, nämlich die Bewegung im Stoff und den Verstand im denkenden Dinge. Von ihnen sagen wir, dass sie von aller Ewigkeit gewesen sind und in alle Ewigkeit unverändert bleiben werden. Wahrlich ein Werk so gross, wie es der Grösse des Werkmeisters geziemte.

Was nun insbesondere die Bewegung anbetrifft, da diese eigentlich mehr in die Abhandlung von der Naturwissenschaft als hierher gehört, dass sie von aller Ewigkeit her dagewesen ist und in Ewigkeit unverändert bleiben wird, dass sie in ihrer Art unendlich ist und dass sie durch sich selbst nicht bestehen oder begriffen werden kann, sondern allein mittelst der Ausdehnung — von dem Allem, sage ich, werden wir hier nicht handeln etc.“

Es ist nach solchen Aeusserungen nicht ohne Weiteres zu verwerfen, wenn einzelne begeisterte Anhänger der spinozistischen Lehre, welchen es unbekannt war, auf wie früher Stufe menschlicher Erkenntniss bereits deutlichere Spuren dieses wichtigen Princips zu finden sind, den grossen Philosophen als den eigentlichen Entdecker des Princips von der Erhaltung der Kraft bezeichnet haben [3]).

Schon mit grösserer Klarheit finden wir ähnliche Gedanken bei John Toland [4]) wieder, welcher das System Spinoza's einer eingehenden Kritik unterzogen hat. In zwei werthvollen Abhandlungen, welche den „Letters to Serena“ angehängt sind, wird freilich in der verkehrten Auffassung des Kräftemaasses von Cartesius deutlich ausgesprochen, dass die Actionsmenge im Universum constant sei. Es finden sich bei Toland

---

[1]) Vergl. Spinoza, Ethik, I. Thl.: Von Gott. Lehrsatz 28 und 36. In der Kirchmann'schen Ausg. S. 33 u. 41.

[2]) Uebersetzung von Schaarschmidt. Berlin 1874. 2. Aufl., Cap. 9, S. 38.

[3]) Vergl. F. Cohn, Die Entwickelung der Naturwissenschaft in den letzten 25 Jahren. Breslau 1872. 2. Aufl., S. 15.

[4]) Vergl. G. Berthold, Notizen zur Geschichte des Princips von der Erhaltung der Kraft. Pogg. Ann. Bd. 157, S. 397 und Berl. Ber. Jahrg. 1875, S. 583.

einige Stellen [1]), welche deutlich auf die Vorstellung von der Einheit der Naturkräfte hinweisen. Wir reproduciren eine andere, welche klar genug den Satz von der Erhaltung der Energie erkennen lässt. Dieselbe lautet [2]): „Sowie diese besonderen oder begrenzten Quantitäten, welche wir diese oder jene Körper nennen, nur die verschiedenen Modificationen der allgemeinen Ausdehnung der Materie sind, in welcher sie alle enthalten sind, und welche sie weder vermehren noch verringern: so sind als eine adäquate Parallele, alle besonderen oder Localbewegungen der Materie nur die verschiedenen Determinationen ihrer allgemeinen Action, welche sie hierhin oder dorthin durch diese oder jene Ursache, auf diese oder jene Weise dirigiren, ohne sie irgendwie zu vermehren oder zu vermindern."

5. Die Vorstellungen von der Wärme im Zeitalter Newton's.

Bei den Männern, welche dem grossen Newton vorhergingen, ihm gleichzeitig waren und folgten, macht sich eine eigenthümliche Vermischung solcher Vorstellungen bemerkbar, welche mit den unseren übereinstimmen, und solchen Meinungen, welche mit der alten Anschauung zusammenhängen, dass die Wärme ein Stoff sei. Erst Hooke erhebt sich über diese Fragen zur vollen Klarheit.

Dem grossen, durch seine Verdienste um die Physik wie um die Chemie gleich ausgezeichneten Boyle (geb. 1627, gest. 1691) ist z. B. die Wärme nur eine Bewegung, das Feuer hingegen ist ihm eine Substanz, welche Gewicht besitzt. Er sagt z. B. [3]): „Wärme wird erzeugt, wenn nur die Körpermolecüle hinreichend bewegt werden." Die Gewichtsvermehrung des Bleies, welches in einer verschlossenen gläsernen Retorte erhitzt wird, schreibt er dem Eindringen von Feuerkügelchen durch die Poren des Glases zu [4]), obgleich seiner scharfen Beobachtungsgabe die Volumenverminderung der mit eingeschlossenen Luft, in Folge des Verbrauches des Sauerstoffs nicht entgangen war.

In einer besonderen Abhandlung: De mechanica caloris origine seu productione [5]) sagt er: „Das Wesen der Wärme besteht entweder überhaupt oder doch an erster Stelle in derjenigen Eigenschaft der Wärme, welche wir eine mechanisch modificirte Localbewegung nennen." Er

[1]) Toland, Letters to Serena etc. London 1704. S. 159 u. 193.

[2]) A. a. O. S. 176.

[3]) Rob. Boyle, Opera varia de absoluta quiete in corporibus, Colonniae Allobrogae 1680, p. 6.

[4]) Rob. Boyle, Opera varia, Detecta penetrabilitas vitri a ponderabilibus partibus flammae, p. 4.

[5]) Rob. Boyle, Experimenta et notae circa caloris et frigoris originem seu productionem mechanicam. Genevae 1694, S. 12.

spricht sich unzweifelhaft darüber aus, dass die Geschwindigkeit der Bewegung der kleinsten Theile der Körper den Wärmegrad bedinge, dass diese Wärmebewegungen nach allen möglichen Richtungen hin sich vollziehen, und dass es die unwahrnehmbaren, kleinsten Theile sind, welche bewegt werden.

Zum Beweise seiner Ansicht weist er darauf hin, dass beim Reiben von Körpern an einander, beim Hämmern und ähnlichen Vorgängen Wärme erzeugt werde, ohne dass ein Verbrauch von irgend welcher Art von Substanz stattfinde. Er sagt ganz deutlich über die Thatsache, dass ein Nagel und der Hammer beim Schlagen heiss werden, „die Kraft des Hammers wird dazu aufgewendet, die inneren Molecüle des Nagels heftig in schwingende Bewegung zu setzen“ und weiterhin: „dass eben in dieser Bewegung das Wesen der Wärme beruhe“.

Wie die oben mitgetheilte Ansicht Boyle's über das Wesen des Feuers zeigt, sind die Theorien dieses hervorragenden Naturforschers noch nicht ganz frei von den mystischen Vorstellungen der Alchemie, deren kräftige Bekämpfung gerade er sich vorzugsweise zur Aufgabe gestellt hatte. Seine hohe Bedeutung für die Geschichte der exacten Naturwissenschaften liegt besonders in seiner gewissenhaften Art zu experimentiren und darin, dass er lehrte, die aus den Experimenten gezogenen Schlüsse durch Controlexperimente zu prüfen.

Newton (geb. 1642, gest. 1727), der bekanntlich bis zuletzt mit grosser Zähigkeit daran festgehalten hat, dass das Wesen des Lichtes auf der Aussendung einer feinen Substanz durch den leuchtenden Körper bestehe, hielt im Gegensatze dazu die Wärme für eine Bewegung der Körpermolecüle. Von den seiner Optik[1]) angehängten Fragen lautet die fünfte: „Wirken nicht Körper und Licht gegenseitig auf einander, d. h. die Körper auf das Licht, indem sie dasselbe aussenden, brechen und beugen und das Licht auf die Körper, indem es sie erwärmt und deren Molecüle in eine vibrirende Bewegung versetzt, worin die Wärme besteht?“ In der neunten Frage aber sagt er: „Ist das Feuer nicht ein Körper, der so stark erwärmt ist, dass er reichlich Licht auszusenden vermag?“

Der Versuch englischer Schriftsteller, für Newton das Verdienst in Anspruch zu nehmen, das Princip von der Erhaltung der Kraft entdeckt zu haben, muss, worauf schon Berthold[2]) aufmerksam gemacht hat, als verfehlt angesehen werden. Wenn man auch zugeben kann, dass Newton gelegentlich von diesem Principe bei seinen mechanischen Betrachtungen Anwendung gemacht hat, so hat es ihm doch ganz fern gelegen, demselben eine universelle Bedeutung beizulegen. Wie hätte er

---

[1]) Newton, Optics, or a treatise of the reflexions, refractions, inflexions and colours of light. London 1704. S. 133.

[2]) Berthold, Notizen zur Geschichte v. d. Erh. d. Kraft. Pogg. Ann. Bd. 157, S. 348.

sonst auf den Gedanken kommen können, auf den schon Leibniz[1]) hinweist, dass die göttliche Maschine: Natur, so unvollkommen sei, dass sie von Zeit zu Zeit ausgebessert und gereinigt werden müsse.

Der grosse Rivale und Zeitgenosse Newton's, den letzterer selbst immer nur als „Summus Huyghenius" bezeichnete, Huyghens (geb. 1629, gest. 1695), hat sich minder mit dem Wesen der Wärme beschäftigt, dafür aber hat er bei seinen mechanischen Betrachtungen über Punkte und starre Systeme, insbesondere bei Ableitung seiner Sätze über den Stoss[2]) wiederholt sich auf das Princip berufen, dass unmöglich Kraft aus nichts entstehen könne. Ihm mit zu allererst scheint der Inhalt und die Tragweite dieses Fundamentalsatzes zu klarem Bewusstsein gekommen zu sein, jedenfalls ist er es zuerst gewesen, der denselben mit Bewusstsein seiner Bedeutung als methodisches Hilfsmittel mit Erfolg, wenn zunächst auch nur auf dem Gebiete der Mechanik, verwendet hat. Er wohl zuerst zeigte auch die Unmöglichkeit ein Perpetuum mobile herzustellen[3]).

Neben den eben Angeführten muss wegen der besonderen Klarheit seiner Anschauungen über das Wesen der Wärme Robert Hooke (geb. 1635, gest. 1703) genannt werden. Seine Aussprüche lauten derart, dass man stellenweise glaubt, einen Physiker der heutigen Zeit zu hören; bei ihm heisst es z. B.[4]), „dass die Wärme nichts weiter sei als eine sehr lebhafte und heftige Bewegung der Körpermolecüle" und weiterhin: „Meiner Ansicht nach ist die Ursache des flüssigen Aggregatzustandes nichts anderes als eine bestimmte Schwingung oder Erschütterung der Wärme, denn da die Wärme nichts anderes ist als eine sehr lebhafte Bewegung der Körpermolecüle, werden die Molecüle eines Körpers dadurch so von einander frei gemacht, dass sie sehr leicht sich nach jeder Richtung bewegen und flüssig werden." Etwas weiterhin bemerkt Hooke[5]) ferner: „Dass die Molecüle aller Körper, so solid diese auch sein mögen, doch vibriren, dazu braucht es meines Erachtens keines anderen Beweises als den, dass alle Körper einen gewissen Grad Wärme in sich haben, und dass noch niemals ein absolut kalter Körper gefunden ist."

Diese letzte Aeusserung behauptet doch genau dasselbe, was man jetzt als den Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes bezeichnen würde.

Auch das Princip von der Erhaltung der Kraft findet sich bei Hooke bereits in einer eigenthümlichen, ziemlich klaren Fassung. Nachdem er[6])

---

[1]) Leibnitii opera philosophica. Ed. J. E. Erdmann, Berottni 1840. S. 747.

[2]) Huyghens, Opuscula posthuma 1703, de motu corporum ex percussione Prop. XI. Vergl. Dühring, Principien der Mechanik. 2. Aufl., S. 166 etc.

[3]) Huyghens, Opera varia 1724. Bd. 1, S. 123.

[4]) R. Hooke, Micrographia, S. 12. London 1667.

[5]) A. a. O., S. 16.

[6]) The posthumous works of R. Hooke. Published by R. Waller. London 1705, S. 171.

die Behauptung aufgestellt hat, dass „das Ganze der Realitäten, welche unsere Sinne afficiren, Materie und Bewegung sei" fährt er fort: „sie sind, was sie sind, Mächte geschaffen vom Allmächtigen zu sein, was sie sind und zu wirken, wie sie thun, welche unveränderlich im Ganzen sind, weder durch Vermehrung noch durch Verminderung."

Auch Hooke's Bemerkungen über die Erscheinungen, welche sich an rasch gekühlten Glastropfen, den sogenannten Glasthränen zeigen, und seine Erklärung des Funkensprühens beim Feuerschlagen mit Stahl und Quarz lauten derart, dass man nicht darüber im Zweifel sein kann, ihm war die Umsetzung von Arbeit und kinetischer Energie in Wärme ein selbstverständlicher Vorgang. Bei Hooke's Eigenart und seiner Neigung, sich die Verdienste Anderer zu eigen zu machen, bleibt es vielleicht zweifelhaft, in wie weit seine fortgeschrittenen Anschauungen ganz sein eigenes geistiges Product gewesen sind, jedenfalls aber muss man anerkennen, dass er zuerst dem richtigen Gedanken in so treffender Weise Ausdruck gegeben hat.

Es erscheint uns heute fast unbegreiflich, wie es möglich gewesen ist, dass, nachdem bereits in ihrer Zeit so allseitig anerkannte Autoritäten, wie die vorgenannten Boyle, Newton, Hooke, sich in so unzweifelhafter Weise darüber ausgesprochen hatten, dass die Wärme ein Bewegungszustand, also eine Kräfteform sei, die Ansicht von der Existenz eines Wärmestoffes späterhin wiederum hat Platz greifen und bis in den Anfang unseres Jahrhunderts hinein die maassgebende hat bleiben können.

Ueber die Stellung der vorgenannten Männer zu dem wichtigen Gesetze, welches wir jetzt die Erhaltung der Energie nennen, lässt sich zusammenfassend soviel sagen, dass, nachdem Galilei bereits bei seinen Betrachtungen gelegentlich von Vorstellungen ausgegangen war, welche diesem Gesetze sehr ähnlich sind[1]), es nahe liegt, dass die grossen Mechaniker und Physiker dieser Periode, die alle auf den Schultern dieses Meisters stehen, wiederholt in ihren Werken Aussprüche gethan haben, welche als Belege angesehen werden können, dass auch ihnen der Inhalt dieses Gesetzes nicht ganz fremd gewesen ist.

Einen wesentlichen Fortschritt zu grösserer Klarheit und bewusster Anwendung scheint jedoch nur, wie bereits erwähnt, hinsichtlich der Anwendung durch Huyghens und hinsichtlich der Formulirung durch Hooke vollzogen worden zu sein.

S. 171. Vergl. Berthold, Notizen z. Gesch. d. Princ. v. d. Erhalt. d. K., Berl. Ber. 1875, S. 583.

[1]) Vergl. Dühring, Principien d. Mechanik. 2. Aufl., S. 52. Leipzig, Fues, 1877 und Mach, Die Geschichte und die Wurzel des Satzes von der Erhaltung der Arbeit. Prag 1872, S. 7.

6. Leibnizens Stellung zur mechanischen Wärmetheorie.

Den Anschauungen unserer Zeit steht schon die Ansicht wesentlich näher, welche Leibniz (geb. 1646, gest. 1716) von dem Wesen der Wärme hatte. Dieser Philosoph hält die Wärme für ähnlich, wenn auch nicht identisch mit dem Lichte. Er sagt z. B.[1]): „Die Wärme hat dieselbe Ursache wie das Licht, nur mit dem Unterschiede der Feinheit. Beides entsteht sowohl durch eine innerliche, in sich zurückkehrende Bewegung, welche das Feinere ausstösst, als es auch eine solche Bewegung bewirkt.“ Vom Lichte aber sagt er vorher[2]), es sei „eine Bewegung des Aethers zum Sinnesorgan, welche geradlinig und sehr schnell sich rings umher nach allen wahrnehmbaren Punkten verbreitet“.

Von manchen Schriftstellern wird das Verdienst, den Satz von der Erhaltung der Energie aufgestellt zu haben, Leibniz zuerkannt. Wir haben jedoch im Vorstehenden deutlich gezeigt, dass ähnliche Ansichten bereits in viel früherer Zeit zu finden sind. Vielfach wird zur Begründung dieser Behauptung auf den bekannten Streit zwischen Leibniz[3]) und den Anhängern des Cartesius über das Maass der Kräfte hingewiesen, von welchen bekanntlich späterhin d'Alembert[4]) gezeigt hat, dass es sich dabei wesentlich um einen Wortstreit gehandelt habe. In Wirklichkeit liegt die Sache aber so, dass, während Cartesius behauptet hat, die im Weltall vorhandene Bewegungsgrösse (Σmv) bleibe constant, Leibniz den Vorrath an lebendiger Kraft (nach Leibniz Σmv^2) im Weltraume für unveränderlich hält.

In Wirklichkeit hat aber damit keiner Recht, da weder die eine noch die andere, sondern nur die Summe aus potentieller und kinetischer Energie unveränderlich ist, und zwar auch nur in sofern, als beide Begriffe in einer ganz allgemeinen Bedeutung verstanden werden, deren Verständniss erst erschlossen wurde, als R. Mayer darauf hingewiesen hatte, dass auch Wärme, chemische Differenz, elektrische und magnetische Wirkungen als Energieformen anzusehen seien, welche in die rein mechanischen nach bestimmten Aequivalentverhältnissen umsetzbar sind.

Eine Bemerkung ist von Bedeutung, welche sich in dem aus der Zeit des Streites mit den Cartesianern herrührenden Essai de dynamique[5]) findet. Dieselbe bezieht sich auf die scheinbaren Energieverluste beim Stosse und lautet: „Was durch die kleinen Theile absorbirt wird,

[1]) Leibniz, Mathem. Schriften, herausgegeben von Gerhardt. 2. Abth., 2. Bd. Seite 36.

[2]) A. a. O., S. 34.

[3]) A. a. O., S. 117 und S. 234.

[4]) d'Alembert, Traité de dynamique. Paris 1743. Vorrede, S. XVI.

[5]) Leibniz, Mathem. Werke. Ausg. von Pertz-Gerhardt, Bd. VI, S. 231.

geht keinesfalls absolut für das Universum verloren, obwohl es für die Gesammtkraft der zusammenstossenden Körper verloren geht."

Von Wichtigkeit ist auch die Stellung, welche dieses wichtige Princip in der Betrachtungsweise von Leibniz einnimmt. Er schliesst z. B. in folgender Weise [1]): „Die Körper des Universums können mit anderen Körpern, welche in dem Universum nicht enthalten sind, nicht communiciren. Das Universum ist also ein System von Körpern, welche mit anderen nicht communiciren, und daher erhält sich in ihm immer dieselbe Kraft."

Bereits bei Gelegenheit der Erwähnung des Streites zwischen Leibniz und den Cartesianern über das Maass der Kräfte war darauf hingewiesen worden, dass der Erstgenannte bereits ziemlich richtige Vorstellungen von dem Inhalte und der grundlegenden Bedeutung des Satzes von der Energie hatte, soweit es sich um Anwendungen dieses Satzes innerhalb des Bereiches der Mechanik handelte. Es liegen Beweise dafür vor, dass diesem grossen vielseitigen Gelehrten der Uebergang der kinetischen Energie bewegter Körper in das, was win heute als Molecularbewegung zu bezeichnen pflegen, vollständig bekannt war. Er vergleicht z. B. diese Umsetzung sehr treffend mit dem Wechseln eines grossen Geldstückes in Scheidemünze [2]).

Es gelang ihm jedoch nicht zu erkennen, dass Arbeit und Wärme nach feststehenden quantitativen Verhältnissen in einander umsetzbar sind; er hat, obgleich er dem Ziele nicht mehr fern war, in dieser Richtung den letzten wichtigen Schritt nicht gethan. Die erforderlichen Grundlagen waren jedoch für ihn zum grössten Theile vorhanden, denn in Bezug auf die Wärme sagt er, worauf wir schon vorher (S. 876) hingewiesen haben, dass sie eine innerliche in sich zurückkehrende Bewegung sei [3]). Was kann er unter diesen Worten anderes verstanden haben als: eine schwingende Bewegung? Ferner musste dem Begründer der Lehre von den Monaden ein Aufbau des Stoffes aus einzelnen Molecülen etwas Selbstverständliches sein. Er vergleicht z. B.[4]) die weichen Körper mit einem Sack voll elastischer Kugeln, welche bei einem mässigen Stoss nicht wieder die frühere Form annehmen, weil die Theile nicht genug mit einander verbunden sind und fährt weiter fort: „Hiervon kommt es, dass bei dem Stosse solcher Körper ein Theil der Kraft durch die kleinen Theile absorbirt wird, welche die Masse zusammensetzen, ohne dass diese Kraft dem Ganzen zurückgegeben wird. — Indessen ist dieser Abzug der Totalkraft durchaus kein Verstoss gegen das Gesetz der Erhal-

---

[1]) Leibniz, Mathem. Schriften. Herausgegeben von Gerhardt. Halle 1860. Abth. 2. Bd. 2, S. 434. Vergl. auch S. 865 die Beweisführung Epikur's.

[2]) Leibniz, Opera philosophica etc. S. 775. Vergl. auch G. Berthold, Notizen zur Geschichte des Principes der Erhaltung der Kraft. Pogg. Ann. Bd. 157, S. 342.

[3]) Leibniz, Mathem. Schriften. Herausgegeben v. Gerhardt. 2. Abtheilung, 2. Bd. Halle 1760. S. 34.

[4]) A. a. O., S. 230.

tung der Kraft in der Welt. Denn was durch die kleinen Theile absorbirt wird, ist keineswegs für das Universum verloren, obgleich es für die Totalkraft der stossenden Körper verloren ist." Man sieht leicht ein, dass der nächste wichtige Schritt, welcher bei Anderen, wie z. B. bei Hooke, bereits gethan ist, und welcher lauten würde: diese Bewegung der kleinsten Theile ist das, was wir Wärme nennen, bei Leibniz fehlt. Hätte er ihn gethan, so würde er, da er in obigem Citat auf die Quantitätsbeziehungen deutlich hinweist, naturgemäss dazu geführt worden sein, auszusprechen, dass die erzeugte Wärme der scheinbar verlorenen Arbeit entspreche. — Leibniz wurde an diesem Schritte dadurch gehindert, dass bei ihm die Begriffe Kraft und Arbeit noch nicht zu genügend klarer Unterscheidung gediehen waren, und weil ihm der Begriff der Wärmemenge noch fremd war, der bekanntlich erst durch J. Black [1]) und Wilcke [2]) in die Wissenschaft eingeführt worden ist.

7. Die Bernoulli's.

Schon Johann Bernoulli [3]) hatte die Wärme für einen Bewegungszustand der Körpermolecüle angesehen [4]), jedoch war es erst seinem Sohne Daniel Bernoulli [5]) vorbehalten, aus diesem Gedanken diejenigen fruchtbaren Folgerungen zu ziehen, welche ihn zum eigentlichen Begründer der kinetischen Gastheorie gemacht haben. — Möglicherweise stammt jedoch die erste Anregung zu dieser eigenthümlichen Betrachtungsweise schon von Jacob Bernoulli, dem Bruder des Johann Bernoulli. Bei einem Schüler desselben, Jacob Hermann [6]) (geboren 1678, gestorben 1733), findet sich nämlich schon zwei Jahrzehnte früher, als bei Daniel Bernoulli der Satz, dass die Wärme eines Körpers dem Producte aus der Dichte und dem Quadrate der mittleren Geschwindigkeit seiner kleinsten Theile proportional sei. — Bemerkenswerth ist, dass schon Johann Bernoulli den Namen Energie für Arbeit gebraucht. Er sagt z. B. in einem 1717 an Varignon ge-

---

[1]) J. Black (geb. 1728, gest. 1799).

[2]) J. K. Wilcke, geb. 1732, gest. 1796.

[3]) Joh. Bernoulli, geb. 1667, gest. 1748.

[4]) Vergl. S. Hagenbach, Die Zielpunkte der physik. Wissenschaften. Leipzig 1871. S. 32.

[5]) Daniel Bernoulli, geb. 1700, gest. 1782. Vergl. die Verdienste desselben um die Begründung der kinetischen Gastheorie im Abschnitte I, B, dieses Bandes; „Geschichtliches über die Moleculartheorie, im Besonderen über die der Gase", S. 12 u. f. f. Vergl. auch die Uebersetzung der ersten sechs Paragraphen des 10. Buches der Hydrodynamik, welche P. du Bois-Reymond in Pogg. Ann. Bd. 107, S. 490 mitgetheilt hat.

[6]) J. Hermann, Phoronomia sive de viribus et motibus corporum solidorum et fluidorum libri duo. Amstelodami 1716, S. 376. Vergl. E. Oehler, Beitrag zur Geschichte der mechan. Wärmetheorie, Wiedem. Ann. Bd. IX, S. 512.

richteten Briefe[1]): „Unter Energie ist zu verstehen das Product der Kraft in die Projection der Verschiebung auf die Kraftrichtung etc.“, während sich bei seinem Sohne Daniel bereits der Unterschied zwischen actueller und potentieller Energie vorfindet. Von diesen Begriffen machte Letzterer z. B. Anwendung bei Ableitung der nach ihm benannten Formel für die Ausflussgeschwindigkeit von Gasen aus engen Gefässmündungen. Selbstredend gebraucht auch er, wie sein Vater, den Begriff Energie nur in Anwendung auf rein mechanische Vorgänge. Wenn er die Wärme bei Gasen als einen rein mechanischen Vorgang auffasste, lag ihm eigentlich der Gedanke sehr nahe, die zur Zusammenpressung eines Gases aufgewendete Arbeit mit der durch diesen Vorgang erzeugten Wärmemenge in Verbindung zu setzen, aber auch ihm fehlte, da seine Hydrodynamik, in der er die kinetische Theorie der Gase abhandelt, schon im Jahre 1738 erschienen ist, der für eine solche Gedankenverbindung nothwendige Begriff der Wärmemenge. — Es findet sich jedoch insofern bei Daniel Bernoulli ein wesentlicher Fortschritt, als er einestheils klar die Molecularbewegungen für die Ursache der Wärme erklärt und andererseits die in dieser Molecularbewegung vorhandene Energie als solche klar bezeichnete. Gleich im Anfange seiner Hydromechanik[2]) sagt er z. B.: „Alle stimmen darin überein, dass alle Fluida eine innere Bewegung haben. — — Aus diesem Grunde werden selbst die meisten Körper von festester Constitution flüssig durch einen hinreichenden Grad von Wärme, welche alles in Bewegung bringt. — Diese innere Bewegung bewirkt aber, dass die Molecüle einander nicht berühren, sondern gleichsam fliegen, wodurch es geschieht, dass sie ohne Reibung durch den geringsten Stoss von ihrem Platze weichen, was keineswegs geschehen würde, wenn diese Molecüle wie bei einem Haufen Sand in Berührung lägen. Je intensiver aber die Wärme ist, desto heftiger ist auch die Bewegung der Molecüle — — — —.“

An einer anderen Stelle[3]) desselben Werkes sagt er: „Ein Punkt ist nicht zu vernachlässigen, in welchem sich die elastischen Fluida von den nicht elastischen unterscheiden, nämlich darin, dass ein elastisches Fluidum auch im ruhenden Zustande lebendige Kraft besitzt — — — insofern durch seine Spannkraft in anderen Körpern, welche ein Gewicht besitzen, ein solches Aufsteigen (entgegen der Wirkung der Schwerkraft) bewirken kann. Hoffentlich wird es gestattet sein, im Folgenden den Ausdruck: lebendige Kraft, welche einem comprimirten elastischen Körper eingepflanzt ist, zu gebrauchen, wenn man nichts anderes darunter versteht, als den potentiellen Auftrieb, welchen ein elastischer Körper einem anderen mittheilen kann, so lange seine gesammte elastische Kraft noch nicht erschöpft ist.“ Im weiteren Verlaufe spricht er alsdann einen Satz

[1]) Vergl. Moritz Rühlmann, Vorträge aus d. Geschichte d. theoret. Maschinenlehre, S. 149.

[2]) Dan. Bernoulli, Hydrodynamica. Argentorati 1738. Sectio prima, §. 24, S. 14.

[3]) Hydrodyn. Sect. decima, §. 43, S. 231.

aus, welcher allerdings bereits den Gedanken von der Umsetzbarkeit v
Wärme in Arbeit, ja sogar von der Ueberführung von potentieller Ener
in chemische Verwandtschaft in Arbeit deutlich zum Ausdruck brin
Man kann daher behaupten, dass Dan. Bernoulli zuerst den Gedank
von einer Umsetzbarkeit der verschiedenen Naturkräfte in einander in
weit concipirt hatte, als dies bei dem damaligen Zustande physikalisch
Kenntnisse möglich war. Ein wesentlicher Mangel ist es jedoch, da
auch bei ihm die Nothwendigkeit quantitativer Beziehungen nirgen
Erwähnung findet. Die charakteristische Stelle, auf welche wir so v
Werth legen, heisst [1]):

„Aus dieser Uebereinstimmung zwischen der Erhaltung der,
comprimirten Luft und einem von einer gegebenen Höhe herabgefallen
Körper innehaftenden, lebendigen Kräfte erhellt, dass zum Maschin
gebrauche kein Vortheil von dem Princip der Zusammenpressung d
Luft zu hoffen ist. — Da aber auf vielerlei Art die Luft nicht d
Verwendung von Kraft, sondern von Natur comprimirt ist oder e
aussergewöhnlichen Grad von Spannkraft erlangt, steht sicher zu hof
dass von diesem natürlichen Zustande der Dinge grosse Vortheile f
die Bewegung von Maschinen erdacht werden können, wie denn bere
D. Amontons einen Modus für die Bewegung von Maschinen d
die Kraft der Wärme gelehrt hat. Ich hege die Ueberzeugung, d
wenn alle lebendige Kraft, welche in einem Cubikfuss Kohle verbor
ist, auf vortheilhafte Weise zur Bewegung einer Maschine verw
wird, mehr damit erreicht werden kann, als durch die tägliche Ar
von acht oder zehn Menschen.“

In seiner wenig bekannten Abhandlung „Bemerkungen über da
einem allgemeinen Sinne genommene Princip von der Erhaltung le
diger Kräfte [2])“ bezeichnet er dieses Gesetz selbst als ein grosses Prin
der Natur. Schwer vereinbar mit so fortgeschrittenen Anschauung
aber bleibt es, dass Daniel Bernoulli [3]) den Theil der leben
Kraft, welcher beim Stosse unelastischer Körper scheinbar verloren geht
eine „materia subtilis“ übergehen und derselben inhärent bleiben l

Merkwürdigerweise ist auch der Anlauf, den Daniel Bernou
machte, um die Eigenschaften der Körper lediglich aus einer Beweg
der Atome, statt wie Borelli und Andere aus der Gestalt und den Eig
schaften der Atome zu erklären, ohne unmittelbare Consequenzen für
Physik geblieben. Erst der neueren Zeit war es beschieden sich von
alten Corpusculartheorie erfolgreich zur kinetischen Atomistik [4]) zu e
heben.

---

[1]) Hydrodyn. S. 231. Zuerst hat Berthold auf diese bemerkenswerthe Ste
aufmerksam gemacht, vergl. dessen Schrift: Rumford etc., S. 16.

[2]) Memoiren d. Berl. Akad. d. Wissenschaften vom Jahre 1748, S. 356.

[3]) Hydrodynamica, Sect. I, §. 20, Argentorati 1738, S. 13.

[4]) Vergl. Lasswitz, Der Verfall der kinetischen Atomistik im 17. Jahrhund
Pogg. Ann. Bd. 153, S. 371.

8. Die herrschenden Meinungen zu Ende des vorigen Jahrhunderts.

Obgleich der Satz von der Erhaltung der Kraft durch immer ausgedehntere Anwendung auf mechanische Probleme sich mehr und mehr einbürgerte und grösserer Klarheit entgegenreifte, so lässt sich doch kein hervorstechender Einfluss desselben auf die Entwickelung der übrigen exacten Naturwissenschaften von der Mitte bis zum Ende des 18. Jahrhunderts nachweisen. Auffällig bleibt es, dass während dieses Gesetz den Mathematikern und Philosophen der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts noch ganz geläufig war, dasselbe gegen Ende desselben mehr und mehr aus dem Bewusstsein der Nichtmechaniker entschwindet. Immanuel Kant (geb. 1724, gest. 1804) z. B., welcher über einen diesem Gedankenkreise nahestehenden Gegenstand seine Doctordissertation „*De igne*" schrieb [1]), hatte schon im Jahre 1746 eine kurze Abhandlung über das Cartesianische und Leibniz'sche Kräftemaass verfasst; er war auch sonst im naturwissenschaftlichen Wissen seiner Zeit vollständig zu Hause, dennoch findet man in seinen „Metaphysischen Anfangsgründen der Naturwissenschaft" den Satz von der Erhaltung der Kraft nicht einmal erwähnt [2]).

Auch die bis dahin schon zu ziemlicher Klarheit entwickelten Vorstellungen über die Beschaffenheit der Wärme, nach welchen man es in derselben nur mit einer Bewegung der kleinsten Theile der Materie zu thun hat, werden in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts mehr und mehr verdunkelt und machen schliesslich fast ganz der irrigen Meinung Platz, dass Wärme ein feiner Stoff sei, der sich ähnlich wie andere Elemente mit den übrigen Körpern in wechselnden Verhältnissen verbinden könne.

Im Besonderen war es der Philosoph Christian Wolff (geb. 1679, gest. 1754), der zur Verbreitung der Vorstellung beitrug, dass man es in der Wärme mit etwas Stofflichem zu thun habe. In seiner Kosmologie, und zwar in der Abtheilung „Vernünftige Gedanken von den Wirkungen der Natur" unterscheidet er in jedem Körper eine eigenthümliche und fremde Materie und rechnet zu der fremden, neben der magnetischen Materie, auch den Wärmestoff.

Wenn man sich an den maassgebenden Einfluss erinnert, den Wolff's Philosophie nicht nur während der Lebenszeit ihres Begründers, sondern bis zum Ende des vorigen Jahrhunderts besessen hat, so wird man sich nicht wundern, dass die von ihm ausgesprochene Meinung über das Wesen der Wärme auf fast allen Lehrstühlen und in den weitaus meisten Schriften wiederholt wurde.

---

[1]) Imm. Kant, Einige kurzgefasste Betrachtungen über das Feuer, 17. April 1755. Kirchmann'sche Ausgabe von Kant's kleineren Schriften zur Naturphilosophie, 2. Aufl.

[2]) Im Jahre 1775 beschloss die Pariser Akademie Lösungen der Aufgabe des Perpetuum mobile nicht mehr anzunehmen. Man musste sich doch somit in maassgebenden Kreisen schon damals klar sein, dass es unmöglich sei auf irgend eine Weise Bewegung aus nichts zu erzeugen.

Im Jahre 1738 hatte die Pariser Akademie eine Preisaufgabe gestellt über das Thema: „*De la nature du feu et sa propagation*“, was man mit E. Du Bois-Reymond wohl am treffendsten mit: „Das Wesen der Wärme und ihre Fortpflanzung“ [1]) übersetzt. Nach Mittheilungen Nollet's war die Veranlassung für das Aufwerfen dieser Frage der Widerspruch, welcher scheinbar zwischen dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft und der Thatsache bestand, dass ein einziges Fünkchen einen grossen Waldbrand veranlassen könne.

Von dem, was wir heute mit dem Namen „Auslösungen“ belegen, hatte man in jener Zeit ja noch keine Vorstellung. Bekanntlich siegte in dem Wettstreite, an welchem auch Voltaire und seine Freundin, die Marquise du Chatelet, theilgenommen hatten, Leonhard Euler mit zwei Anderen [2]), während den beiden Erstgenannten nur eine ehrenvolle Erwähnung zuerkannt wurde. Euler vertritt in dieser preisgekrönten Abhandlung „*Dissertatio de igne*“ die Hypothese von der Stofflichkeit der Wärme. In den Theilchen brennbarer Körper, sagt er, sei der vom Aether verschiedene Feuerstoff enthalten. Er vergleicht diese Theilchen, welche den Wärmestoff enthalten, mit kleinen hohlen Glaskugeln, welche mit comprimirter Luft gefüllt sind und bei dem geringsten Stosse zerbrechen, und deren Scherben durch die sich ausdehnende Luft gegen die benachbarten Glaskugeln geschleudert werden und diese zertrümmern. Ein dem letztangedeuteten ähnlicher Process soll die Fortpflanzung der Wärme veranlassen.

Voltaire experimentirte fleissig über die Natur der Wärme und konnte keinen Gewichtsunterschied für denselben Körper finden, je nachdem er ihn heiss oder warm wog. Da er aber die Wärme für einerlei mit dem Lichte hielt und als leidenschaftlicher Verehrer und Anhänger Newton's vollständig von der Emanationstheorie des grossen Mathematikers überzeugt war, hielt er es nicht für ausgeschlossen, dass die Gewichtsdifferenz zwischen einem und demselben Körper im kalten und heissen Zustande zu gering sei, um mit Sicherheit durch die Wage nachgewiesen werden zu können.

In der für die Preisbewerbung eingereichten Arbeit der Marquise du Chatelet kommt die bemerkenswerthe Stelle vor, nach welcher sie eine gelegentliche Entstehung von Waldbränden durch gegenseitige Reibung der Zweige bei heftigem Winde nicht für ausgeschlossen hält. Diese Ansicht ist ihr später von Friedrich dem Grossen, mit dem die Marquise in Briefwechsel stand, widerlegt worden [3]).

---

[1]) Du Bois-Reymond, Voltaire in seiner Beziehung zur Naturwissenschaft. Monatsber. d. Berliner Akademie 1868, S. 45.

[2]) Dieselben waren der Jesuit Lozeran de Fiesc, nach welchem die Wärme aus in heftigem Wirbel begriffenen „flüchtigen und wesentlichen Salzen, aus Schwefel, Luft, Aetherstoff“ zusammengesetzt ist, und Comte Créquy, welcher sich ganz im Cartesianischen Sinne ausgesprochen hatte.

[3]) Oeuvres de Frédéric le Grand. Bd. 21, S. 7 etc. Vergl. Du Bois-Reymond. Voltaire in seiner Beziehung zur Naturwissenschaft. Monatsber. d. Berl. Akad. f. d. Jahr 1868, S. 53.

Man erkennt aus dem Angeführten zur Genüge, welche Unklarheit an Stelle jener überraschend richtigen Vorstellungen getreten war, welche man z. B. schon bei den Zeitgenossen Newton's und bei Daniel Bernoulli findet.

Voltaire[1]) schreibt zwar die Wirkungen der Wärme ihrer Bewegung zu; die Wärme hält nach seiner Meinung der gegenseitigen Anziehung der kleinsten Körpertheilchen das Gleichgewicht, sie bedingt den flüssigen Zustand, ertheilt der Luft die Elasticität und zerlegt bei grosser Heftigkeit die Körper in ihre Bestandtheile; immerhin aber denkt er dabei an die Existenz eines Wärmestoffes.

Aehnlich äussert sich später auch Holbach, dessen in dem „*Système de la nature*" niedergelegte Meinungen man vielfach als typische Form der materialistischen Anschauungen der französischen Encyklopädisten anführt. Er[2]) sagt, die Wärmematerie habe die besondere Eigenschaft, auf eine Art bewegt zu werden, welche auf unsere Organe das Gefühl der Wärme hervorbringt.

Auch Diderot, dessen *Pensées sur l'interpretation de la nature* bereits eine ziemlich richtige Vorstellung von der Einheit der Naturkräfte erkennen lassen, hält die Wärme noch für einen Stoff. Deshalb führt er die Wärme nicht mit an, wenn er[3]) Schwere, Elasticität, Anziehung, Magnetismus, Elektricität als Wirkungen derselben Ursache bezeichnet.

Auch Boscovich (geb. 1711, gest. 1787), dessen Bedeutung für die Wiederbelebung der Atomistik von Fechner[4]) in das rechte Licht gestellt geworden ist, steht mit seinen Anschauungen über das Wesen der Wärme noch ganz auf dem Standpunkte, dass Wärme ein Stoff sei. Nach der Meinung von Boscowich[5]) wird die Wärme durch eine heftige Bewegung einer feurigen oder schwefligen Substanz verursacht, welche vorzüglich mit den Lichtmolecülen in Gährung geräth; die Kälte soll in dem Fehlen dieser Wärmesubstanz oder dem Aufhören der Bewegung in derselben ihre Ursache haben. — Von dem Begriffe der Auslösungen, von welchem, wie wir sahen, die Pariser Akademie bei der Aufstellung ihrer vorhin erwähnten Preisaufgabe noch keine Ahnung hatte, findet sich jedoch in dem citirten Werke bereits eine sehr ansprechende Vorstellung in Gestalt eines treffenden Bildes[6]).

Charakteristisch für die am Ende des vorigen Jahrhunderts herrschende Geistesströmung ist es, dass man sich zwar durchaus bemühte,

---

1) E. du Bois-Reymond, Voltaire in seiner Beziehung zur Naturwissenschaft. Monatsber. d. Berl. Akad., Jahrg. 1868, S. 47.

2) G. Berthold, Rumford und die mechan. Wärmetheorie. Heidelberg 1875. 6.

3) A. a. O. S. 61.

4) Fechner, Atomenlehre. 2. Aufl. Leipzig 1864. S. 153 und 231.

5) Boscovich, Philosophiae naturalis theoria. Viennae Austriae 1759. 3. Thl. 502, S. 297.

6) A. a. O., §. 463, S. 243.

die Wirkungen der Wärme durch die Vorstellung von einer Bewegung der Molecüle begreiflich zu machen; man sah jedoch nicht die kleinsten Theile der Körper selbst als das Bewegte an, sondern blieb an der demokritischen Vorstellung haften, dass es eine besondere Wärmesubstanz gebe und dass die Bewegung der Atome dieses Wärmestoffes das Wesen der Wärme ausmache.

Ein sehr charakteristisches Beispiel dieser Denkweise liefert das spätere Conventsmitglied Marat in einer physikalischen Abhandlung: *Recherches physiques sur le feu.* Wärme und Feuer erklärte er[1]) für Wirkungen derselben Ursache, welche nur dem Grade nach verschieden seien. Er verwirft die Annahme, dass nur die grössere oder geringere Anhäufung eines Wärmestoffes den Wärmezustand eines Körpers bedinge. Eine besondere Substanz, „fluide igné" genannt, bewirke nicht durch ihre Anwesenheit, sondern durch ihre Bewegung die Erscheinungen der Wärme und des Feuers; ebenso werde die Kälte durch die Verminderung der Bewegung des „fluide igné" hervorgebracht. Wird die Bewegung so gross, dass die Kraft des Feuers diejenige der Adhäsion übersteigt, so wird der Körper flüssig. In der Flüssigkeit sind die Theilchen befreit von der Cohärenz, bei der Verdampfung werden die Molecüle aus der Sphäre ihrer Anziehung hinausgestossen. Das Feuerfluidum, weit davon entfernt sich in den Körpern zu fixiren, verhindert lediglich durch seine Bewegung die absolute Cohärenz der Körpermolecüle, — eine Cohärenz, welche sonst alsbald das Universum zu einer unbeweglichen Masse machen und jede Bewegung vernichten würde.

Wenn wir vorher darauf aufmerksam machten (vergl. S. 881), dass Kant's Schriften ein Beweis dafür seien, dass der Satz von der Erhaltung der Energie in jener Zeit nahezu vollständig aus dem Vorstellungskreise derjenigen entschwunden war, welche sich sonst angelegentlich mit theoretischen naturwissenschaftlichen Betrachtungen befassten, so sind auch andererseits seine Aeusserungen ein weiterer Beweis dafür, wie fest sich der Gedanke eingebürgert hatte, dass die Wärme einer besonderen Substanz zuzuschreiben sei. Auch dem grossen Philosophen, der schon vor Laplace die noch heute in den Hauptzügen als giltig angesehene Kosmogenie entwickelte, der bereits das Drehungsgesetz der Winde, welches jetzt als das Dove'sche bezeichnet wird, aufgestellt hatte, und durch eine Menge treffender Bemerkungen bewiesen hat, wie tief er in den Geist der Natur eingedrungen war, und wie vorzügliche Kenntnisse er in diesem Gebiete besass, konnte sich nicht von der Vorstellung eines Wärmestoffes frei machen. — Er war kein Anhänger der damals noch allgemein giltigen Newton'schen Corpusculartheorie des Lichtes, aber auch die von Huyghens und Euler aufgestellte Schwingungshypothese konnte er nur in einer Anwendung auf einen Wärmestoff seinen Anschauungen dienstbar machen.

---

[1]) G. Berthold, Rumford u. d. mechan. Wärmetheorie. Heidelberg 1875. S.

In seiner Doctordissertation „*De igne*" bemerkt Kant[1]): „Wenn man der Hypothese beitritt, die den Gesetzen der Natur am meisten ent spricht, und kürzlich durch den berühmten Euler in neuer Weise verstärkt worden ist, wonach das Licht kein Ausfluss der leuchtenden Körper ist, sondern ein sich fortpflanzender Druck eines überall verbreiteten Aethers, —— so wird man einräumen müssen, dass dieser Aether offenbar mit dem Stoffe des Feuers verwandt oder vielmehr identisch ist. — Der Stoff des Feuers ist nur ein elastischer Stoff, welcher die Elemente jedweden Körpers, mit dem er vermengt ist, zusammenhält; seine wellenförmige oder zitternde Bewegung ist das, was man Wärme nennt[2])." In den „metaphysischen Anfangsgründen der Naturwissenschaft[3])" äussert er, Bezug nehmend auf eine beiläufig von Newton ausgesprochene Meinung über die Beschaffenheit der Gase: „Allein man kann die Ausspannungskraft der letzteren (nämlich der Theile der Luft) auch nicht als die Wirkung ursprünglich zurückstossender Kräfte ansehen, sondern sie beruht auf der Wärme, die nicht bloss als eine in sie eingedrungene Materie, sondern allem Anschein nach durch ihre Erschütterungen die eigentlichen Lufttheile (denen man überdem wirkliche Entfernungen von einander zugestehen kann) nöthigt, einander zu fliehen. Dass aber diese Bebungen der einander nächsten Theile eine Fliehkraft, die in umgekehrtem Verhältnisse ihrer Entfernungen steht, ertheilen müssen, lässt sich nach den Gesetzen der Mittheilung der Bewegung durch Schwingung elastischer Materien wohl begreiflich machen."

Der grosse Astronom und Physiker Laplace befasste sich, obgleich er auf dem Gebiete der Wärmelehre eine Menge trefflicher Arbeiten geliefert hat, nicht mit der Frage, worin das Wesen der Wärme eigentlich zu suchen sei. Er lässt es vielmehr unentschieden, wie man sich die Wärmevorgänge vorstellen soll, schreibt jedoch ebenfalls, wie vor ihm bereits Marat und Kant, der Wärme eine Repulsivkraft zu, welche beispielsweise beim Schmelzprocesse den flüssigen Molecülen mitgetheilt wird[4]). Er sagt, wenn diese Repulsivkraft der Wärme den Druck der Atmosphäre überwinde, dann gerathe das Wasser ins Kochen und verwandele sich in Dampf.

Unterdessen war bereits jene Zeit herangekommen, in welcher in der damals mit der Physik eng verschwesterten Chemie ein neuer Morgen zu dämmern begann. Aber selbst als durch Lavoisier's Verdienste es endlich gelang die Stahl'sche Lehre von dem Phlogiston zu über-

---

[1]) Einige kurzgefasste Betrachtungen über das Feuer. Königsberg, den 17. April 1755. Immanuel Kant's kleinere Schriften zur Naturphilosophie. Herausgegeben von Kirchmann. Berlin. 2. Abth. 1873. 8°. S. 282.

[2]) l. c. pag. 279.

[3]) Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft, 1786. Immanuel Kant's kleinere Schriften zur Naturphilosophie. Herausgegeben von Kirchmann. Berlin 1872. 8°. 1. Abth. S. 248.

[4]) Laplace, Exposition du système du monde. Paris. Bd. 1, S. 165.

winden, konnte man sich noch nicht von der Ansicht losmachen, dass man es in der Wärme mit einem Stoffe zu thun habe. Der anfänglich ohne eine bestimmte Voreingenommenheit über das Wesen der Wärme gebrauchte Ausdruck „*calorique*“ gewann unter der Herrschaft der allgemein gültigen Lehrmeinung bald die Bedeutung, als ob der damit bezeichnete Wärmestoff eine ähnliche Substanz sei, wie andere chemische Grundstoffe, eine Substanz, welche mit anderen in wechselnden Verhältnissen Verbindungen eingehen könne.

Unter solchen Verhältnissen gewinnt die siegreiche Ueberwindung der Lehre von der Existenz eines Wärmestoffes durch Rumford und Davy auf experimentellem Wege in der That den Werth einer hervorragenden wissenschaftlichen Entdeckung, obgleich es sich in theoretischer Beziehung eigentlich nur um die Neubelebung von Vorstellungen handelte, welche bereits wiederholt in viel früheren Perioden der Wissenschaft maassgebende Bedeutung gehabt hatten.

B. Von Rumford bis zu R. Mayer.

1. Rumford.

Die Lehre von der Existenz eines Wärmestoffes wurde endgültig erst durch die Versuche von Rumford widerlegt. Man beobachtet auch in diesem Falle die lehrreiche Thatsache, dass ein an sich richtiger Gedanke, wie der, dass die Wärme eine Kräfteform sei, so lange auf die Weiterentwickelung der Wissenschaft unwirksam bleibt, als er nur auf dem Wege der philosophischen Speculation oder theoretischen Abstraction gefunden worden ist. Erst dann gewinnt in den empirischen Wissenschaften ein neuer Gedanke Einfluss auf die fernere Gestaltung der Anschauungen, erst dann wird er in den Organismus der betreffenden Disciplin aufgenommen, wenn er auf empirischem Wege gewonnen oder mindestens durch unzweifelhafte Versuche bestätigt wird.

Benjamin Thompson (geb. 1753, gest. 1814) wurde wegen seiner grossen Verdienste, welche er sich um Bayern erwarb, während er in diesem Lande verschiedene hohe Staatsämter, unter anderen das eines Kriegsministers bekleidete, vom Churfürsten Carl Theodor, der damals gerade Reichsvicar war, in den Reichsgrafenstand erhoben und führte daher nach seinem Geburtsorte Rumford (jetzt Concord, New Hampshire, in Nordamerika) den Titel Graf von Rumford. Unter dem Namen Rumford sind seine zahlreichen, äusserst werthvollen Untersuchungen, welche sich über beinahe alle Theile der Wärmelehre, einzelne Gebiete der Optik, viele Zweige der Artilleriewissenschaften und eine Menge technologische Fragen erstrecken, bekannt geworden. Er

sagt selbst: „Versuche über die Wärme anzustellen, war von jeher eine meiner angenehmsten Beschäftigungen [1])“, und fährt dann fort: „Diese vieljährige Gewohnheit, vermöge welcher ich alle und jede Phänomene, die zu meiner Kenntniss gelangen und mit der Wärme und deren Wirkungen nur auf die entfernteste Art in Verbindung stehen, sogleich mit der grössten Begierde auffasse und sie zu ergründen strebe, hat mir fast alle jene Versuche an die Hand gegeben, die ich in Betreff dieses Gegenstandes angestellt habe.“

Bei Gelegenheit von Versuchen über die Wirksamkeit des Schiesspulvers machte er die Beobachtung, dass ein Gewehrlauf sich stärker erwärmte, wenn die Pulverladung allein entzündet wurde, als wenn die nämliche Menge Pulver dazu gedient hatte, eine oder mehrere Geschosse von beträchtlichem Gewichte fortzuschleudern [2]). Diese Wahrnehmung führte Rumford dazu, sich näher mit der Meinung zu beschäftigen, „dass die Wärme nichts Anderes sei, als eine ununterbrochene, bald mehr, bald wenig schnelle, vibrirende Bewegung, die in den Bestandtheilen fester Körper vorgeht“ [3]).

Zunächst beschäftigte sich Rumford längere Zeit [4]) damit, festzustellen, dass Wasser in flüssigem und festem Zustande gleich schwer bleibe, dass zwei gleich schwere Mengen solcher Körper, wie z. B. Wasser und Quecksilber, deren specifische Wärmen sehr verschieden sind, gleiche Gewichte behalten, je nachdem sie hohe oder niedere gleiche Temperatur besitzen. Ferner wog Rumford (1784) Eisen und Goldkugeln in weissglühendem und stark abgekühltem Zustande und fand, sofern er alle Ursachen, welche störend wirken konnten, ausschloss, innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Wägungsfehler immer die nämlichen Gewichte.

Rumford berichtet selbst über diese Beobachtungen [5]): „Alle diese Versuche überzeugten mich, dass das Gewicht eines Körpers durch die Wärme nicht im Geringsten verändert wird.“ Er fühlte jedoch selbst, dass damit der wesentlichste Punkt des Streites noch nicht erledigt sei. Die Vertheidiger des Wärmestoffes konnten noch immer einwenden und wendeten auch ein, dass die Wärmesubstanz viel zu fein sei, zu geringe Dichte besitze, als dass man ihr Gewicht mit der Wage nachweisen könne.

Es ist interessant zu verfolgen, in welch logischer Weise Rumford die begonnene Gedankenkette weiter führte, und durch welche Erwägungen er schliesslich dazu gelangte, jene Versuche anzustellen, die ihm einen dauernden Ehrenplatz in der Geschichte der inductiven Wissen-

---

[1]) Benj. Graf v. Rumford, Kleine Schriften, Bd. IV, 1. Abthl., S. 4. Weimar 1805.

[2]) Vergl. Bd. II dieses Buches II, D, 4, S. 468.

[3]) A. a. O., S. 7.

[4]) Vergl. Rumford, Kleine Schriften, Bd. 4, S. 552. In der Roy. Soc. vorgetragen am 2. Mai 1799.

[5]) A. a. O., S. 41.

schaften gesichert haben. Er erzählt davon selbst in der Abhandlung: „Historische Uebersicht der Experimente über die Wärme“ Folgendes[1]):

„Ich stellte mir nämlich vor, wenn es mit der Existenz des Wärmestoffes seine Richtigkeit hätte, so sei es schlechterdings nicht möglich, dass ein Körper oder mehrere isolirte Körper, die zusammen ein Ganzes ausmachen, diese Substanz mehreren anderen Körpern, von welchen sie umgeben wären, ununterbrochen mittheilen könnten, ohne dass ihnen diese Substanz nach und nach gänzlich entginge.“ Weiterhin fährt er fort: „Es ist bekannt, dass zwei harte Körper, wenn man sie an einander reibt, viel Hitze von sich geben. Können sie diese geben, ohne endlich erschöpft zu werden? Hierüber muss die Erfahrung entscheiden.“

Diese maassgebenden Versuche theilte Rumford in einer Abhandlung mit, welche er in der Sitzung am 25. Januar 1798 der Royal Society in London vorlas, und welche den Titel führt: „Untersuchung über den Ursprung der Wärme, welche durch Reibung hervorgebracht wird[2]).“

Rumford liess einen stumpfen Stahlbohrer, der durch einen Pferdegöpel 32 mal in der Minute um seine Axe gedreht wurde, mit beträchtlichem Drucke gegen den Boden eines cylindrisch ausgebohrten Kanonenrohres reiben. Die Menge der Wärme, welche durch das unaufhörliche Aneinanderreiben erzeugt wurde, war ausserordentlich gross. Die erzeugte Wärmemenge blieb immer dieselbe, sowohl, wenn der Kasten, in welchem sich das Kanonenrohr befand, mit Wasser gefüllt war, als auch, wenn der Apparat, in welchem die Reibung bewirkt wurde, nur von Luft umgeben war. Wenn er den umgebenden Kasten mit Wasser anfüllte, so wurde dasselbe immer wärmer und fing schliesslich zu kochen an. Der Apparat erzeugte Wärme, so lange er in Thätigkeit war. Die Quelle der Wärme, welche mit dem Apparate erzeugt werden konnte, erschien somit unerschöpflich.

Durch unzweifelhafte Versuche wies Rumford nach, dass diese Wärme weder von einer Zersetzung des Wassers, noch von einer Einwirkung der Luft herrühren konnte. Ebenso zeigte er, dass die Wärmeentwickelung nicht in einer Aenderung der Wärmecapacität der losgearbeiteten Metallspäne oder der durch die Reibung etwas veränderten Metalloberflächen ihre Ursache haben könne. Er überzeugte sich ausserdem davon, dass die Wärmequelle nicht in irgend einem anderen Theile der maschinellen Anordnung gesucht werden könne.

Die gesammte angezogene Abhandlung zeigt deutlich, wie musterhaft schon auf dem damaligen Standpunkte physikalischer Methodik Rumford zu experimentiren verstand; sie ist besonders lehrreich auch

---

1) Rumford, Kleine Schriften, Weimar 1805, S. 42.

2) Phil. Transactions 1798, S. 80 bis 102. An inguing concerning the source of the heat which is excited by friction. Rumford, Kleine Schriften, Bd. 2, Abthl. 2, S. 353 bis 388. Auch abgedruckt in: G. Berthold, Rumford und die mechan. Wärmetheorie. Heidelberg 1875, S. 48 bis 70.

dadurch, dass sie erkennen lässt, welche einfache logische Operation bei Geschick in der Anordnung und Ausführung von Versuchen zu den wichtigsten Ergebnissen führen können.

Wir lassen hier die Resultate eines solchen Versuches folgen, welche zeigen, mit welcher Gewissenhaftigkeit sich Rumford von der Menge der erzeugten Wärme bereits Rechenschaft gegeben hat. Es ist dies der Versuch, bei welchem das Wasser zum Kochen kam, nachdem das Reiben $2^1/_2$ Stunden lang fortgesetzt worden war. Die anfängliche Temperatur der ganzen Vorrichtung, wie die der umgebenden Luft, hatte 60° F. betragen. Die Endtemperatur war die des siedenden Wassers, wird also nahezu gleich 210° F. gewesen sein.

Doch lassen wir Rumford selbst reden:

„Die ganze Quantität der erzeugten Wärme kann mit ziemlicher Genauigkeit auf folgende Art geschätzt werden. Von der erzeugten Wärme scheint sich wirklich angehäuft zu haben:

	Wassermenge, welche durch die gegebene Quantität Wärme vom Eispunkte bis zum Sieden erhitzt worden wäre.
In dem im hölzernen Kasten enthaltenen Wasser, $18^3/_4$ Pfd. *avoirdupois*, erwärmt um 150°, nämlich von 60 bis 210° Fahrenheit	Pfund 15,2
In 113,13 Pfd. Kanonenmetall (der hohle Cylinder) 150° erhitzt, und da die Wärmecapacität dieses Metalls sich zu der des Wassers verhält wie 0,1100 zu 1,0000, so würde diese Quantität Wärme $12^1/_2$ Pfund Wasser bis zu demselben Grade erhitzt haben	„ 10,37
In 36,75 Cubikzoll Eisen (der Theil der eisernen Stange, an der der Bohrer befestigt war und die sich im Kasten befand) 150° erhitzt, welches in Ansehung der Wärmecapacität 1,21 Pfund Wasser gleich gerechnet werden kann	„ 1,01
(NB. Sowohl die in dem hölzernen Kasten angehäufte Wärme, als die, welche während des Versuches verloren ging, ist hier nicht mitgerechnet worden.)	
Gesammtmenge des eiskalten Wassers, die durch die durch Reiben erzeugte und während 2 Stunden 30 Minuten angesammelte Wärme hätte bis zu 180° erhitzt oder bis zum Kochen gebracht werden können	Pfund 26,58

Etwas weiterhin bemerkt Rumford hinsichtlich der für die Erzeugung dieser Wärmemenge erforderlichen Arbeit Folgendes:

„Da die bei dem obigen Versuche angewandte Maschinerie sehr leicht durch ein Pferd in Bewegung erhalten werden konnte (ob ich gleich zur Erleichterung zwei Pferde angewandt hatte), so zeigen diese

Berechnungen ferner, welch eine Quantität von Wärme durch eine den passende mechanische Vorrichtung bloss durch die Kräfte eines Pferdes ohne Licht, Feuer, Verbrennung oder chemische Decomposition, hervorgebracht werden könne, so dass man im Nothfall die auf diese Art erregte Wärme selbst zum Kochen von Lebensmitteln brauchen könnte.

Doch lassen sich keine Bedingungen denken, in denen diese Art Wärme zu schaffen vortheilhaft sein würde, denn selbst aus dem Futter für das eine Pferd, als Feuerung gebraucht, würde man mehr Wärme erhalten."

Diese hier mitgetheilte Stelle ist Veranlassung geworden, dass späterhin von Joule[1]) und Anderen[2]) dem Grafen Rumford das Verdienst zugesprochen worden ist, das mechanische Aequivalent der Wärme entdeckt zu haben. So sagt z. B. Joule in der historischen Einleitung zu seiner im Jahre 1850 erschienenen Abhandlung: „Ueber das mechanische Aequivalent der Wärme“:

„Einer der wichtigsten Punkte in Graf Rumford's Schrift, obgleich man demselben bis jetzt wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat, ist der, wo er die Menge mechanischer Kraft berechnet, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Wärmemenge hervorzubringen.“ Indem er sich auf seinen dritten Versuch bezieht, bemerkt er, dass „die Gesammtmenge eiskalten Wassers, welche im Laufe von 2 Stunden und 30 Minuten auf 180° F. erwärmt werden könne, 26,58 Pfund betrage“. Auf der nächsten Seite sagt er, „die Maschine, welche bei den Versuchen angewandt sei, könne leicht durch ein Pferd getrieben werden, obgleich in Wirklichkeit zwei Pferde angewandt seien, um die Arbeit zu erleichtern“. Nun ist eine Pferdekraft nach Watt 33 000 Fusspfund per Minute, was für 2 Stunden 30 Minuten 4 950 000 Fusspfund giebt; diese sollen nach Graf Rumford's Versuch das Aequivalent der Erwärmung von 26,58 Pfund Wasser um 180° F. sein. Folglich muss die Wärme, welche erforderlich ist, um 1 Pfund Wasser um 1° zu erwärmen, der Kraft von 1034 Fusspfund äquivalent sein. Dies Resultat stimmt ziemlich überein mit denen, welche ich aus meinen eigenen Versuchen gewonnen habe, welche nämlich 772 Fusspfund ergaben; dabei ist zu bemerken, dass Graf Rumford's Aequivalent gerade um so viel zu gross ist, wie sich aus dem Umstande schliessen lässt, den er selbst angiebt, dass nämlich „weder die Wärme, welche in dem hölzernen Kasten angehäuft war, noch die, welche während des Versuches verloren ging, berechnet wurde“.

Joule irrt jedoch insofern nicht unwesentlich, als Rumford sich lediglich mit der genauen Bestimmung der durch den Reibungsprocess erzeugten Wärmemenge beschäftigt hat, hingegen selbst jedwede Messung oder genaue Schätzung der dazu erforderlichen Arbeitsmenge unterliess.

---

[1]) Phil. Transact. of the Roy. Soc. of London 1850. S. 61 u. s. f. vergl. auch: Joule, Das mechanische Aequivalent der Wärme. Deutsch von Spengel. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1872, S. 88, Zeile 20 von oben.

[2]) Vergleiche G. Berthold, Rumford und die mechan. Wärmetheorie, S. 4. Ferner P. G. Tait, Sketsch of Thermodynamics, Edingburgh 1868, S. 8.

Keine einzige Bemerkung in Rumford's Schriften ist mir bekannt, welche darauf hindeutet oder so verstanden werden könnte, als hätte derselbe eine feste quantitative Beziehung zwischen der Menge der producirten Wärme und der Menge der dazu aufgewendeten Arbeit vermuthet oder gesucht.

Es lag auch in der Natur der Sache, dass es Rumford nur darum zu thun war, die Ansicht von der Existenz eines Wärmestoffes endgültig zu widerlegen. Dies hat er in meisterhafter Weise gethan. Darüber hinauszugehen, lag ihm hingegen fern; dazu fehlten ihm vor Allem noch scharfe Begriffe von dem Wesen und dem Maasse der Arbeit. Die historische Gerechtigkeit fordert, dass ausdrücklich hierauf hingewiesen wird. Es unterliegt keinem Zweifel, dass das hohe Verdienst, eine feste quantitative Beziehung zwischen Wärmemenge und der zu ihrer Erzeugung erforderlichen Arbeitsmenge zuerst vermuthet und annähernd bestimmt zu haben, R. Mayer gebührt. Dass sich Rumford darüber klar gewesen ist, dass seine Versuche die Lehre von der Existenz eines Wärmestoffes endgültig widerlegt haben, geht aus einigen Bemerkungen hervor, die sich am Schlusse seiner mehrfach erwähnten, oben citirten Abhandlung finden, aber aus diesen Schlussbemerkungen, denen nur allgemeine Betrachtungen folgen, welche zu der soeben behandelten Streitfrage in keiner Beziehung stehen, geht auch klar hervor, dass es nicht entfernt in Rumford's Absicht gelegen hat, die gemessene Wärmemenge zur aufgewendeten Arbeit in Beziehung zu setzen. Rumford sagt nämlich über das Ergebniss seiner Versuche:

„Wenn wir über diesen Gegenstand Schlüsse machen, so dürfen wir den merkwürdigen Umstand nicht vergessen, dass die Quelle der durch Reibung erzeugten Wärme bei allen diesen Versuchen offenbar als unerschöpflich erschien.

Kaum ist es nöthig zu bemerken, dass ein Etwas, welches von einem isolirten Körper oder einem System von Körpern ohne Grenzen mitgetheilt wird, unmöglich eine materielle Substanz sein kann, und es scheint mir sehr schwer, wo nicht ganz unmöglich zu sein, sich eine bestimmte Idee von einem Etwas zu machen, das fähig wäre, so wie die Wärme in den vorigen Versuchen erregt und mitgetheilt zu werden, es müsste denn die Bewegung sein.“

Selbstverständlich blieben die Arbeiten Rumford's nicht ohne Anfechtung. Die bedeutendsten Chemiker jener Zeit, wie Lavoisier, Berthollet hielten auch trotz der so entschiedenen Versuche an der Lehre fest, dass die Wärme ein Stoff sei. So hatte z. B. Berthollet in seinem bekannten Werke: „Versuch einer chemischen Statik“ sich bemüht, die Schlussfolgerungen zu widerlegen, welche Rumford an seine zahlreichen Experimente geknüpft hatte. Der berühmte Chemiker suchte die Ursache der Wärmeentwickelung durch Reibung in den Veränderungen, welche das Metall bei der Zusammendrückung erfahre.

Rumford widerlegte ihn auf das Schlagendste, indem er darauf hinwies, dass es dann unbegreiflich sei, wie die geriebenen Körper Wärme

in nahezu unerschöpflicher Menge entwickeln und nach Aussen abgeben könnten. Er zeigte, dass die Wärmemenge, welche in der ganzen Zeit entwickelt worden wäre, die erforderlich gewesen sein würde, um das gesammte Metall des zum Versuche dienenden Geschützrohres in Drehspäne zu verwandeln, ausgereicht hätte, um die 16fache Gewichtsmenge dieses Metalles zu schmelzen. Er fügt hinzu [1]):

„Ist es wohl denkbar, dass diese ungeheure Menge Wärmestoff in dem Körper vorhanden gewesen sein konnte? — Aber selbst diese Voraussetzung würde nicht genügen, um die Thatsache zu erklären, da ich durch ein entscheidendes Experiment bewiesen habe, dass die Wärmecapacität des Metalles nicht merklich verändert wurde.

Woher kam nun der Wärmestoff, welchen der Apparat in so reichlicher Fülle geliefert haben soll?

Es ist Sache Derer, welche an das wirkliche Dasein eines Wärmestoffes glauben, diese Frage zu beantworten."

In seinen zahlreichen Abhandlungen über Wärmestrahlung hat Rumford auch keinen Zweifel darüber gelassen, dass er der Ansicht war, das Wesen der Wärme sei in einer Bewegung der Molecüle der Körper zu suchen. Seine Vorstellungen über die Molecularverhältnisse, auf welchen der Unterschied zwischen festem und flüssigem Aggregatzustand beruht, kommen den heutigen Meinungen schon ziemlich nahe. Am Schlusse der nachstehend citirten Stelle findet sich sogar eine Aeusserung über die latente Schmelzwärme. So beachtlich diese Bemerkung aber auch erscheint, so kann man dieselbe doch nicht als den Versuch zu einer Erklärung ansehen. Dass sich keine Andeutung darin findet, dass die sogen. latente Wärme bei dem Schmelzprocesse für Moleculararbeit aufgewendet worden ist, dürfte ein weiterer überzeugender Beweis dafür sein, dass es Rumford noch nicht gelungen war, sich zu einer halbwegs klaren Vorstellung davon hindurch zu arbeiten, dass zwischen Wärme und Arbeit ein Aequivalenzverhältniss bestehe. Diese charakteristische Stelle [2]) findet sich in der Abhandlung: „Untersuchung über die Beschaffenheit der Wärme und die Art, wie sich dieselbe verbreitet." Dieselbe lautet: „Während der Zeit und gerade so lange, als die Partikeln eines festen Körpers, welche sich an seiner Oberfläche befinden, in ihren Bewegungen sich nicht gegenseitig überschreiten, muss der Körper nothwendig seine Form behalten, wie schnell auch diese Vibrationen sein mögen; wenn aber diese Bewegung derart zunimmt, dass diese Theilchen nicht mehr in ihren Grenzen bleiben können, so wird allmählich die regelmässige Vertheilung, welche sie bei der Krystallisation erlangt hatten, zerstört — die so von der festen Masse getrennten Partikeln bilden neue von einander unabhängige Systeme — und die Masse wird zu einer Flüssigkeit.

[1]) Rumford, Kleine Schriften, S. 64.
[2]) Rumford, Kleine Schriften, Bd. 4, S. 254.

Wie auch die Figuren der Bahnen beschaffen sein mögen, welche die Theilchen einer Flüssigkeit beschreiben, so bleiben doch die mittleren Entfernungen dieser Molecüle so ziemlich dieselben, wie damals, als sie noch ein Ganzes bildeten: man kann dies aus der geringen Veränderung schliessen, welche in der specifischen Schwere eines flüssig gewordenen festen Körpers stattfindet; und wenn man voraussetzt, dass ihre Bewegungen denselben Gesetzen unterworfen sind, nach welchen sich das Sonnensystem richten muss, so folgt, dass die additionelle Bewegung, welche sie annehmen müssen, um in den flüssigen Zustand überzugehen, nicht verloren gehen kann, sondern fortdauernd bei dieser Flüssigkeit bleiben und wieder erscheinen muss, sobald die Flüssigkeit ihre Form ändert und wieder fest wird. — Man weiss, dass eine bestimmte Quantität Wärme erforderlich ist, um einen festen Körper zu schmelzen, und dass diese Quantität in der Flüssigkeit, welche sich gebildet hat, verschwindet oder latent bleibt, nachher, wenn die Flüssigkeit gerinnt, wieder zum Vorschein kommt."

Auch in der berühmten Abhandlung: „Mémoire sur la chaleur", in welcher Rumford nochmals seine Ansichten von dem Wesen der Wärme und der Art ihrer Fortpflanzung durch Leitung und Strahlung zusammenfasst, kommen charakteristische Stellen vor, welche erkennen lassen, dass sich der grosse Physiker die Wärmestrahlung genau so denkt, wie die Fortpflanzung des Lichtes, nämlich durch Aetherwellen. Auch über die wechselseitige Beziehung zwischen den Körpermolecülen und diesem räthselhaften Etwas, welches noch heute von vielen Physikern unter dem Worte „Aether" verstanden wird, spricht sich Rumford in einer Weise aus, welche ebenso gut in unserer heutigen Zeit geschrieben sein könnte. Es heisst z. B. [1]): „So ist leicht zu begreifen, dass die Bewegungen der Bestandtheile der wahrnehmbaren Körper in dieser Flüssigkeit (dem Aether) wellenförmige Bewegungen verursachen müssen, und dass die wellenförmigen Bewegungen dieser Flüssigkeit wiederum auf die Bewegungen der Bestandtheile jener Körper sehr merklich wirken und sie modificiren."

Fast unmittelbar daran schliesst sich ein anderweiter Satz, welcher mehrfach in einem Sinne ausgelegt worden ist, dass man geglaubt hat, es müsse Rumford das Verdienst zugeschrieben werden, das Princip von der Erhaltung der Kraft zuerst ausgesprochen zu haben. Er sagt nämlich [2]): „Wenn nun die Dinge wirklich sich in dem Zustande befänden, welchen die Hypothese, von der hier die Rede ist, voraussetzt, würde nothwendig folgen: erstens, dass die Summe der lebendigen Kräfte im Universum immer dieselbe beiben muss, ungeachtet aller Actionen und Reactionen der Körper („*Il*

1) Rumford, Kleine Schriften, Bd. 4, S. 304.
2) A. a. O, S.. 305.

suivrait nécessairement de l'état des choses que l'hypothèse en question suppose: 1⁰ que la somme des forces vives dans l'univers doit rester toujours la même, non obstant toutes les actions et réactions des corps"), und zweitens, dass die Molecüle aller ponderablen Körper nothwendig strahlend sein müssen.

Wenn wir hierin auch noch keinen Ausspruch des wichtigen physikalischen Grundprincips in seiner universellen Ausdehnung auf alle Energieformen anzuerkennen im Stande sind, so muss man doch zugestehen, dass Rumford insofern einen wesentlichen Fortschritt im Vergleich zu seinen Vorgängern Leibniz, Bernoulli und Huyghens gemacht hat, als er zuerst erkannt hat, dass die Gültigkeit dieses Gesetzes nicht auf das Gebiet der reinen Mechanik beschränkt, sondern auch auf die Wärmephänomene anwendbar sei.

2. Das Ende der Lehre von der Wärmesubstanz.

Die damals maassgebenden Chemiker und Physiker hielten noch einige Zeit hindurch beharrlich an der Lehre vom Wärmestoffe fest, auch nachdem die Rumford'schen Versuche und Abhandlungen bekannt geworden waren. Es ist dies um so auffälliger, als zum Theil Männer darunter sind, wie Lavoisier, welche selbst Bahnbrecher für neue, richtigere Anschauungen auf anderen Gebieten gewesen sind. Es mag, um die Anschauung Lavoisier's und der mit ihm zusammenhängenden Gelehrten zu charakterisiren, gestattet sein, eine Stelle aus dem berühmten „Traité élementaire de chimie" dieses grossen Chemikers hier wiederzugeben:

„Als ich mit de Morveau, Berthollet und de Fourcroy in der Absicht gemeinschaftliche Sache machte, die Sprache der Chemiker zu verbessern, waren wir der Meinung, man müsse vor allen Dingen jene Umschreibungen daraus verbannen, die den Vortrag unnöthiger Weise verlängern, ihn schleppend, weniger kernig, weniger deutlich machen und oft nicht einmal auf Begriffe führen, die klar und deutlich bestimmt sind. Dem zu Folge bezeichneten wir die Ursache der Wärme, jene so ausserordentlich elastische Flüssigkeit, wodurch dieselbe erzeugt wird, mit der Benennung Wärmestoff (*calorique*). Dieser Ausdruck entspricht nicht nur dem Zwecke, welchen wir vermittelst unseres Systems beabsichtigen, sondern verschafft uns noch überdies den Vortheil, dass er zu allen Arten von Meinungen passt; denn nimmt man die Sache in strengster Auffassung, so haben wir nicht einmal nöthig vorauszusetzen, dass der Wärmestoff eine wirklich existirende Materie ist."

In England waren die Früchte der Arbeiten Rumford's besser gewürdigt worden; besonders Humphrey Davy (geb. 1778, gest. 1829), welcher sofort das Ueberzeugende der Rumford'schen Versuche er-

kannte, sprach dies in seiner ersten grösseren Abhandlung[1]) aus, welche kurz vor dem Schlusse des vorigen Jahrhunderts erschien. Er fügte ein überraschendes weiteres Experiment zu der Rumford'schen Beweisführung hinzu. Er rieb zwei Stücke Eis im Vacuum unter dem Recipienten der Luftpumpe an einander, und obgleich die Temperatur des Recipienten unter dem Gefrierpunkte erhalten wurde, schmolz ein Theil des Eises. — Da die specifische Wärme des Eises viel kleiner ist, als die des Wassers, so konnte man die durch den Reibungsprocess entwickelte Wärmemenge nicht, wie dies den Rumford'schen Versuchen gegenüber eingewendet worden war, der Veränderung der specifischen Wärme zuschreiben. Da der Versuch im Vacuum angestellt worden, konnte auch der Luft kein Einfluss zugeschrieben werden. Davy schloss daraus, dass[2]): „die unmittelbare Ursache der Wärmeerscheinung Bewegung ist, und dass die Gesetze ihrer Fortpflanzung genau dieselben sind, wie die für die Fortpflanzung der Bewegung". Auch über die Art der Bewegung, welche Wärme sein soll, spricht sich Davy in den oben bereits citirten Elements of chemical philosophy (1812[3]) in einer so klaren und bündigen Weise aus, dass beispielsweise Fr. Mohr demselben die Priorität hinsichtlich der Begründung der Elemente der kinetischen Gastheorie vor Krönig zuweist. Diese charakteristische Stelle lautet folgendermaassen:

„Es scheint möglich alle Phänomene der Wärme zu erklären, wenn man annimmt, dass bei festen Körpern die Theilchen sich in einem beständigen Zustande der Vibration befinden, dass die Theilchen der heissesten Körper sich mit der grössten Geschwindigkeit und durch die grössten Räume bewegen; dass bei Flüssigkeiten und Gasen neben der vibratorischen Bewegung, welche bei den Gasen als am grössten angenommen werden muss, die Theilchen auch eine Bewegung um ihre Axen (*have a motion round their own axes*) haben, welche bei den Gasen ebenfalls als am grössten angenommen werden muss, und dass bei ätherischen Stoffen (*etherial substances* = elastisch-flüssigen) die Theilchen sich rund um ihre Axen und getrennt von einander bewegen, und dass sie den Raum in geraden Linien durchdringen (*„and that in etherial substances the particles move round their own axes and separate from each other, penetrating in right lines thorough space"*)."

Wie klar überhaupt Davy dachte, geht fernerhin aus einer Bemerkung hervor, welche sich in jener vorher erwähnten im Jahre 1799 erschienenen Arbeit befand, welche der vorsichtige Gelehrte jedoch wegen der *„vagueness of generalization"* vor dem Drucke selbst beseitigt hatte; dieselbe lautet[4]):

---

[1]) An essay on heat, light and the combinations of light 1799. In: The collected works of H. Davy. London 1839, Bd. II, S. 29. — [2]) Humphrey Davy, Elements of Chemical Philosophy, S. 94. — [3]) Ebendaselbst, S. 95. — [4]) Vergl. G. Berthold, Notizen zur Geschichte des Principes der Erhaltung der Kraft. Berl. Ber. Jahrg. 1875, S. 585.

„Man kann sich von den Bewegungen der Materie keine höhere Vorstellung machen als die, anzunehmen, dass die verschiedenen Arten derselben unaufhörlich in einander übergehen. Die Gravitation, mechanische und Wärmebewegung scheinen sich fortwährend gegenseitig zu erzeugen, und von diesen Umwandlungen kommen wahrscheinlich alle Erscheinungen der Veränderungen der Materie her.“

Unzweifelhaft ist hier die wechselseitige Umsetzbarkeit der Kraftformen bereits deutlich zum Ausdruck gebracht. Da jedoch nirgends erwähnt ist, dass bei diesen Umsetzungen die Menge der Energie unverändert bleibt, und Davy selbst die Stelle beim Drucke unterdrückt hat, so halte ich es nicht für richtig, wenn man denselben mit unter die Entdecker des Gesetzes von der Erhaltung der Energie zählt. In unmittelbarem Anschluss an den Vorgenannten muss auch der geniale Thomas Young[1]), der Wiederbegründer der Vibrationshypothese des Lichtes genannt werden, welcher in seinem trefflichen Werke: *A course of lectures on natural philosophy and the mechanical arts*[2]) entschieden für die Immaterialität der Wärme Partei ergriff; derselbe hat dadurch, dass seine gesammte lichtvolle Darstellung von diesem Gedanken durchdrungen war, namentlich dazu beigetragen, der neuen Anschauung wenigstens in England festen Boden zu gewinnen.

Es finden sich in dem vorgenannten Werke eine grössere Zahl von Stellen, nach welchen es nahezu unbegreiflich scheint, wie bis tief in das erste Drittel unseres Jahrhunderts hinein die Lehre von der Stofflichkeit der Wärme auch in den Kreisen tüchtiger Naturforscher noch ihre Anhänger finden können. Es kann dieser auffällige Umstand höchstens dadurch erklärt werden, dass die Mitglieder der damals maassgebenden französischen Akademie, unter ihnen Leute wie Lavoisier, Berthollet, Biot, Gay-Lussac sich wenigstens noch des irreführenden Ausdruckes: „*calorique*, Wärmestoff“ bedienten, dass damals weniger wie jetzt von den gleichzeitigen geistigen Erzeugnissen anderer Völker Kenntniss genommen wurde, und dass es ferner wenig gebräuchlich war als heute, in einem geordneten Studium der Vorgeschichte der naturwissenschaftlichen Disciplinen die beachtlichen Gedanken aufzusuchen, welche bereits früher von hervorragenden Geistern ausgesprochen worden waren.

Eine der charakteristischen Bemerkungen Young's, welche gleichzeitig die überlegene Schärfe seiner Schlussfolgerungen zeigt, lautet folgendermaassen[3]):

„Die Umstände, welche in Betreff der Wärmeerzeugung durch Reibung bereits dargelegt sind, scheinen eine bündige Widerlegung der ganzen Lehre vom Wärmestoff zu liefern. Wenn die Wärme weder ein

---

[1]) Thomas Young, geb. 1773, gest. 1829.

[2]) Neue Aufl. besorgt durch Kelland, London 1845.

[3]) Th. Young, A course of lectures of natural philosophy etc. London 1845, Bd. I, S. 502. (Die erste, jetzt seltene Ausgabe dieses hervorragenden Buches war 1807 erfolgt.)

den umgebenden Körpern empfangen ist, was ohne Erniedrigung ihrer Temperatur nicht geschehen kann, noch von der bereits in den Körpern selbst angehäuften Quantität abgeleitet werden kann, was nicht geschehen konnte, ohne dass ihre Capacitäten in irgend einem erdenklichen Grade sich verminderten, so giebt es keine Alternative, als anzuerkennen, dass Wärme wirklich durch Reibung erzeugt wird; und wenn sie aus Nichts erzeugt ist, so kann sie keine Materie sein, noch selbst eine immaterielle oder halbmaterielle Substanz. — Wenn Wärme keine Substanz ist, so muss sie eine Qualität sein, und diese Qualität kann bloss Bewegung sein."

3. Die Prioritätsansprüche Fr. Mohr's.

Mit vollem Rechte hat Fr. Mohr darauf hingewiesen, dass er als einer der Ersten in Deutschland auf die Kraftnatur der Wärme, die Einheit der Naturkräfte und die Möglichkeit ihrer wechselseitigen Umsetzung in einander aufmerksam gemacht hat. — Leider enthalten aber seine Darstellungen neben vielem Richtigen manche groben Missverständnisse, Unrichtigkeiten und Unklarheiten, so dass es nicht zu verwundern ist, dass man auch den richtigen Grundgedanken seiner Ausführungen lange Zeit hindurch nicht die Bedeutung beigelegt hat, welche dieselben doch mit Recht verdient hätten. — Auch war diese Abhandlung, betitelt: „Ueber die Natur der Wärme", in einer wenig gelesenen Zeitschrift, nämlich in Baumgarten's und v. Holger's Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften[1]), erschienen, so dass dem Verfasser selbst erst Mitte der sechziger Jahre bekannt wurde, dass seine Jugendarbeit seiner Zeit wirklich zum Abdrucke gelangt war. Da jedoch die Abhandlung wirklich schon im Jahre 1837 veröffentlicht worden ist, hat Mohr in der That Anspruch darauf, in der Geschichte der mechanischen Wärmetheorie genannt zu werden. — Schon die Einleitungsworte seiner Arbeit werfen ein ziemlich helles Licht auf den damaligen Stand der Dinge und sind daher nicht ohne Interesse. Mohr beginnt wie folgt:

„Die Erscheinungen der Wärme sind immer durch Annahme eines Stoffes, den man Wärmestoff, Caloricum, nannte, erklärt worden. Das Zutreten und Entweichen dieses Stoffes musste die Verschiedenheit der Erscheinungen bedingen. Alles nöthigte, diesem Stoffe eine absolute Imponderabilität zuzugestehen."

Mohr weist im Weiteren darauf hin, dass die Erscheinungen der Wärmestrahlung, zumal die der Polarisation der Wärmestrahlen, nöthigen, einen Bewegungszustand, Schwingungen, für die wahre Ursache der

[1]) A. a. O. Jahrg. 5 (1837), S. 419. Auch abgedruckt in F. Mohr, Allgemeine Theorie der Bewegung und Kraft. Braunschweig, Vieweg u. Sohn 1869, S. 84.

Wärmeerscheinungen, zumal der Fortpflanzung der Wärme, anzusehen [1]). Er fährt dann fort:

„Es ist bekannt, dass diese Ansicht im Allgemeinen schon vielfach geäussert worden ist, und dass namentlich Graf Rumford dieselbe mit der grössten Bestimmtheit aussprach, ohne jedoch mit seiner sehr gewichtigen Stimme durchzudringen. Die folgenden Zeilen sollen nur die Uebereinstimmung dieser Ansicht mit den Erscheinungen der geleiteten Wärme als nothwendige Consequenz der ersten Idee erscheinen lassen und darauf hinwirken, in der Wissenschaft eine schwankende unrichtige Nomenclatur durch eine passendere zu ersetzen.

Indem man also von vorn herein den Begriff einer unwägbaren Substanz nicht statuirt, wird die Ursache der Wärme einer Kraft beigemessen, welche die ponderablen Stoffe in eine besondere Vibrationsbewegung versetzt, die unseren Sinnen als Wärme erscheint. Diese Kraft ist aber ihrer Natur nach durchaus nicht von der gemeinen mechanischen oder virtuellen Kraft verschieden.

Nach dieser Ansicht ist nun

1) ein warmer Körper ein solcher, dessen einzelne kleinste Theilchen sich in einer bestimmten Vibration befinden.“

Nach einigen Auseinandersetzungen über die Art dieser Wärmeschwingungen sagt er ferner:

2) „Die Fortpflanzung der Wärme durch Continuität ist danach eine Mittheilung einer Bewegung durch Anstoss und das Abkühlen ein relatives Zurruhekommen.

Was die Anzahl der Wärmevibrationen betrifft, so müssen sie den Lichtvibrationen nahe kommen, weil sie bei der Glühhitze in einander übergehen; sie geht also in die Billionen für die Secunde.

3) Die Imponderabilität der Wärme, welche so grosse Schwierigkeiten veranlasst, fällt nun ganz weg; denn da die Wärme nur eine Bewegung, ein vorübergehender Zustand ist, und ein vibrirender Körper eben so schwer wie ein ruhender sein muss, so ist auch ein warmer so schwer wie ein kalter.

4) Der sogenannte absolute Nullpunkt ist demnach absolute Ruhe der kleinsten Theilchen, zwar in Wirklichkeit uns nicht bekannt, aber im Begriffe keine Schwierigkeiten darbietend. Nach aufwärts hat die Wärme keine Grenze.

5) Die Wärme erscheint in unzähligen Fällen als eine Kraft.

Die Cohäsion der Körper ist eine Kraft; wir bedürfen einer Kraft, um die Cohäsion aufzuheben, durch Feilen, Sägen, Reiben etc. Die Wärme hebt ebenfalls die Cohäsion der Körper auf, was aber eine

[1]) Schon vor Mohr hatten in Italien: Purzotti, Pesaro, Fusinieri und Bizio Aehnliches ausgesprochen. Durch die Anregung dieser Männer ist wahrscheinlich Avogadro auf seine moleculartheoretischen Speculationen geführt worden. Vergl. Gelin in Les Mondes, Bd. 62, S. 154.

Kraft aufhebt, muss selbst eine Kraft sein. Dieser Schluss ist sehr wichtig, denn es giebt keinen einzigen Fall in der Natur, wo man eine Kraft anders als durch Entgegenstellung einer anderen Kraft aufhöbe.

6) Die Ausdehnung starrer, flüssiger und gasförmiger Körper durch Wärme; diese sind Krafterscheinungen von der ungeheuersten Grösse und durch die Wärme veranlasst, was aber eine Kraft hervorbringt, muss selbst eine Kraft sein.

7) Die Ausdehnung der festen Körper durch Wärme ist demnach nichts als eine vergrösserte Vibrations-Amplitude, ohne dass die Theile aus der Anziehungssphäre der Cohäsion kommen. — — „Es dehnen sich also durch Erwärmen die Körper selbst nicht aus, sondern ihr Umfang vermehrt sich nur durch erweiterte Wärmevibrationen.“

Die hier wiedergegebenen Sätze enthalten in der That bereits die wesentlichsten Gedanken, welche noch heute der mechanischen Theorie der Wärme zu Grunde liegen. Dieselben sind allerdings nicht neu, da bereits vor Mohr von vielen Anderen, wie wir gesehen haben, Aehnliches gesagt worden war; allem Anscheine nach hat aber Mohr damals von seinen Vorgängern keine Kenntniss gehabt, es liegt somit in der That eine selbstständige Conception des richtigen Gedankens vor, so dass es Pflicht der historischen Gerechtigkeit erscheint, Mohr unter den Begründern der modernen Anschauung mit zu nennen.

Für minder berechtigt muss es jedoch erklärt werden, wenn Mohr auf eine selbstständige Aufstellung des Satzes von der Constanz der Energie Anspruch erhoben hat. Die fragliche Stelle, auf welche er diesen Anspruch begründet, lautet: „denn **von einer Kraft lässt sich ebenfalls Rechenschaft geben wie von einem wägbaren Stoffe; man kann sie theilen, davon abziehen, dazu fügen, ohne dass die ursprüngliche Kraft verloren ginge, oder sich in ihrer Quantität änderte,** und dies ist auch der Grund, warum alle Wärmeerscheinungen ohne absoluten Widerspruch auch durch Annahme einer Materie erklärt werden können.“

Zunächst ist an dieser Stelle, wie Mohr später selbst zugegeben hat, nur von der Wärme, nicht von anderen Formen der Energie die Rede, und anderntheils ist nicht klar genug hervorgehoben, dass es überhaupt unmöglich sei, Energie zu vernichten oder aus Nichts zu schaffen, und gerade hierin ist doch das hauptsächliche Gewicht dieses Princips zu suchen.

Beachtlich ist jedoch unter Anderem auch das, was Mohr in jener Abhandlung über die Aggregatzustände sagt. Man erkennt deutlich daraus, dass er sich bereits zu jener Zeit richtige Vorstellungen gemacht hat, ähnlich denjenigen, welche späterhin von Clausius unabhängig von seinen Vorgängern und viel eingehender ausgeführt worden sind. Diese Stelle lautet:

13) „Die Definition der drei Aggregatformen ist bei diesem Zusammenhange folgende:

Ein fester Körper ist ein solcher, bei dem die Grösse der Vibrationen die einzelnen Theilchen nicht aus der Anziehungssphäre der Cohäsion bringt.

Ein flüssiger Körper ist ein solcher, wo die in Vibration begriffenen Theile sich so weit von einander entfernen, dass sie nur zu einem sehr geringen Theile innerhalb dieser Grenze kommen.

Ein gasförmiger Körper ist ein solcher, bei welchem die Vibration so erweitert ist, dass die Theile gar nicht mehr innerhalb dieser Anziehungsgrenze kommen und sich nur abstossen. Zwingt man sie aber dennoch, innerhalb der Grenze zu kommen, so ziehen sie sich wieder an und erscheinen wieder als Flüssigkeit; dies ist die Liquidifaction der Gasarten durch Druck."

Hervorzuheben ist jedoch, dass sich nirgends in jener für die Geschichte der mechanischen Wärmetheorie beachtlichen Abhandlung auch nur eine Hindeutung auf die Existenz eines festen Aequivalentverhältnisses zwischen Wärme und Arbeit findet. Mohr ist somit nicht über das hinausgegangen, was andere schon vor ihm geleistet hatten. Die richtigen Gedanken jedoch finden bei ihm bereits einen zutreffenderen, unserer modernen Terminologie näher kommenden Ausdruck, als bei den meisten seiner Vorgänger, weil ihm bereits damals eine grössere Summe von Erfahrungsthatsachen zu Gebote stand, als denjenigen, welche früher sich über dieselben Gegenstände ausgesprochen hatten, zu einer Zeit, wo die Kenntnisse über die Wärmevorgänge noch äusserst mangelhaft waren.

Irgend welchen Einfluss auf die Gestaltung der allgemeinen wissenschaftlichen Anschauungen über die Wärme hat jedoch die Mohr'sche Abhandlung nicht ausgeübt, einestheils weil sie in einer wenig gelesenen Zeitschrift erschienen war, anderntheils weil wirklich neue Thatsachen oder Anschauungen nicht darin beigebracht sind, welche wesentlich über das hinausgingen, was bereits von Hooke, Rumford, Davy, Young ausgesprochen worden war.

4. Robert Mayer, der Entdecker des ersten Hauptsatzes.

Als der Entdecker des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, d. h. des Satzes, dass Wärme und Arbeit nach einem festen Aequivalentverhältnisse gegenseitig in einander verwandelbar sind, kann nur Robert Mayer angesehen werden. Er hat sich nicht damit begnügt, darauf hinzuweisen, dass ein solches festes Aequivalentverhältniss besteht, sondern er hat auch den Versuch gemacht, die Zahl des mechanischen Aequivalentes selbst zu ermitteln.

In der Aufstellung dieses Aequivalentverhältnisses liegt der grösste Fortschritt, welcher seit Jahrhunderten auf diesem Gebiete gemacht wor-

den ist, von hier an ist eigentlich erst die Begründung der mechanischen Theorie der Wärme im engeren Sinne zu zählen.

Die endgültige Ermittelung des mechanischen Aequivalentes der Wärme ist freilich nicht Mayer beschieden gewesen; es fehlten ihm damals die erforderlichen Beobachtungsdaten, um dasselbe nach seinem durchaus richtigen Gedankengange berechnen zu können; auch gebrach es ihm an den Hilfsmitteln, vielleicht seiner ganzen Anlage nach auch an der Neigung, dasselbe auf experimentellem Wege zu finden. Diese Zahl mit Zuverlässigkeit ermittelt zu haben, ist das grosse unbestreitbare Verdienst von James Prescott Joule.

Wir halten es für Unrecht, wenn von verschiedener Seite versucht worden ist, das Verdienst des einen der beiden grossen Männer auf Kosten des anderen zu schmälern. Jeder für sich hat für das, was er geleistet hat, das unangreifbare Anrecht erworben, für alle Zeiten unter den besten Namen in der Geschichte der empirischen Wissenschaften genannt zu werden.

5. Leben und Werke Robert Mayer's.

Das Leben dieses grossen Mannes ist reich an Dornen gewesen, wie das der meisten, welche die Welt mit neuen, grundlegenden Fortschritten beglückt haben. Es war ihm jedoch vergönnt, zu sehen, nicht nur wie die von ihm begründete Lehre immer mehr Boden gewann, sondern auch endgültig als Grundlage weiterer wissenschaftlicher Forschung anerkannt und mit grösstem Erfolge verwendet wurde.

So war ihm wenigstens am Abend seines Lebens das Glück beschieden, sein Haupt mit dem Lorbeerkranze geschmückt zu sehen, den seine Geistesthaten reichlich verdient hatten.

Jul. Rob. Mayer wurde am 25. Nov. 1814 im Schwabenlande und zwar zu Heilbronn am lieblichen Ufer des Neckars geboren. Sein Vater war der Apotheker des Städtchens und erfreute sich bei seinen Mitbürgern hohen Ansehens. Der Knabe Robert war ein träumerisches Kind und seine jugendliche Phantasie war oft mit Gedanken beschäftigt, welche sonst nur ausnahmsweise in dem Kopfe eines jungen Menschenkindes Platz finden.

Die Betrachtung der zahlreichen Mühlen am Ufer des heimathlichen Flusses führten ihn auf die Frage, warum es wohl nicht möglich sein solle, auch mit kleineren Wasserrädern grosse Werke in Thätigkeit zu setzen, wenn man durch eine Schraube ohne Ende die Kraft vervielfache und dann durch passend gewählte Zahnräder die verlorene Geschwindigkeit der Bewegung wieder herstelle. Durch fortgesetzte Beobachtungen der wirklichen Verhältnisse aber und durch die Beschäftigung mit einer populären Naturlehre: „Poppe's physikalischer Jugendfreund, Wien 1815“, welchen er von seinem Vater geschenkt erhalten hatte, befestigte sich in seinem Kopfe mehr und mehr die Ueberzeugung, dass man durch

sogenannte mechanische Uebersetzungen die Arbeitsfähigkeit eines Wasserrades nicht vergrössern könne.

Von dem Vater, der nicht nur ein tüchtiger Geschäftsmann war, sondern sich auch mit den damals neuen Fortschritten auf dem Gebiete der Chemie vertraut gemacht hatte, hörte Robert schon frühzeitig Mancherlei, was seine Kenntnisse auf diesem Gebiete vermehrte und sein Interesse für naturwissenschaftliche Dinge rege machte. Die Eltern vernachlässigten nichts, um dem Sohne eine sorgfältige Erziehung zu geben. Da ihm aber die Beschäftigung mit der Natur sichtlich mehr zusagte, als das Erlernen der alten Sprachen in der Studienanstalt zu Schönthal, so bestimmte man den zum Jünglinge heran gewachsenen Robert, seinen eigenen Neigungen entsprechend, für das Studium der Medicin. Während seiner Studentenjahre auf der Universität Tübingen (von 1832 bis 1837) beschäftigte er sich eifrig nicht nur mit dem Fachstudium, sondern er sammelte, soweit dies die damaligen dürftigen Hülfsmittel der deutschen Hochschulen gestatteten, auch gründliche Kenntnisse auf dem Gebiete der exacten Naturwissenschaften. Gegen Ende seiner Studienzeit wurde er, weil er Leiter einer unerlaubten studentischen Verbindung gewesen war, zu einer längeren Carcerstrafe verurtheilt. Er war seiner Meinung nach unschuldig bestraft worden, und es gelang ihm, seine Haft dadurch abzukürzen, dass er beharrlich die Annahme jeder Nahrung verweigerte. Er wurde hierauf, seiner Widerspenstigkeit wegen, von der Universität relegirt. Er beendete seine Studien durch kürzere Aufenthalte an den Universitäten München und Wien und besuchte, nachdem er die letzten üblichen Examina hinter sich hatte, zu seiner weiteren Ausbildung auch noch die Kliniken und Hospitäler in Paris.

Der Vater, welcher die hervorragende Begabung seines Sohnes für naturwissenschaftliche Studien wohl erkannt hatte, gab gern seine Einwilligung, als der junge Doctor der Medicin den Wunsch äusserte, noch ein Stück Welt sehen zu wollen, ehe er sich durch Uebernahme einer medicinischen Praxis dauernd an die Scholle fessele. Er nahm Dienst als Schiffsarzt auf einem Ostindienfahrer und schiffte sich im Februar des Jahres 1840 in Rotterdam ein. Da der Capitain ein wenig gebildeter und nicht sonderlich umgänglicher Mann war, so sah sich der junge Mayer während der langen Fahrt durch das Weltmeer in der Hauptsache auf sich selbst angewiesen. Er benutzte die vielen Mussestunden, um sich gründlich in das Studium des Handbuches der Physiologie von Johannes Müller zu vertiefen. Dieses Studium und Mayer's gründliche Kenntniss der Chemie, in welcher sich damals noch immer das wesentliche Interesse um den von Lavoisier in den Vordergrund der Betrachtung gestellten Verbrennungsprocess bewegte, befähigten den jungen Arzt, aus einer gelegentlichen Beobachtung die weittragendsten Folgerungen zu ziehen, welche das Ferment zu einer vollkommenen Umgestaltung der naturwissenschaftlichen Methode geworden sind.

Mayer erzählt darüber selbst Folgendes[1]): „Während einer hunderttägigen Seereise war bei der aus 28 Köpfen bestehenden Equipage kein erheblicher Krankheitsfall vorgekommen; wenige Tage aber nach der Ankunft auf der Rhede von Batavia verbreitete sich epidemisch eine acute (katarrhalisch-entzündliche) Affection der Lunge. Bei den reichlichen Aderlässen, welche ich machte, hatte das aus der Armvene gelassene Blut eine ungemeine Röthe, so dass ich der Farbe nach glauben konnte, eine Arterie getroffen zu haben.“ An einer anderen Stelle[2]) berichtet er weiter darüber Folgendes: „Diese Erscheinung fesselte meine volle Aufmerksamkeit. Von der Theorie Lavoisier's ausgehend, nach welcher die animalische Wärme das Resultat eines Verbrennungsprocesses ist, betrachtete ich die doppelte Farbenveränderung, welche das Blut in den Haargefässen des kleinen und grossen Blutlaufes erleidet[3]), als ein sinnlich wahrnehmbares Zeichen, als den sichtbaren Reflex einer mit dem Blute vor sich gehenden Oxydation. Zur Erhaltung einer gleichförmigen Temperatur des menschlichen Körpers muss die Wärmeentwickelung in demselben mit einem Wärmeverluste, also auch mit der Temperatur des umgebenden Mediums nothwendig in einer Grössenbeziehung stehen, und es muss daher sowohl die Wärmeproduction und der Oxydationsprocess, als auch der Farbenunterschied beider Blutarten im Ganzen in der heissen Zone geringer sein, als in kälteren Gegenden.“

Die Betrachtungen, welche Mayer an diese Beobachtung knüpfte, haben ihn, wie er selbst[4]) berichtet, auf die Entdeckung des wichtigen Satzes geführt, dass zwischen Wärme und Arbeit ein fest bestimmtes Aequivalentverhältniss bestehen müsse.

Mayer blieb nämlich nicht dabei stehen, die Wärmeproduction der lebenden Organismen der Verbrennung der Nahrungsmittel zuzuschreiben, sondern er that dies auch bezüglich der Arbeitsleistung der Muskeln der Thiere und gelangte dadurch zu dem Schlusse[5]): „Es bleibt also der Verbrennungstheorie, wenn sie sich nicht von vornherein selbst aufgeben will, nichts übrig, als anzunehmen: dass die gesammte theils unmittelbar, theils auf mechanischem Wege vom Organismus entwickelte Wärme dem Verbrennungseffecte quantitativ entspricht oder gleich ist.“

„Daraus folgt nun aber mit derselben Nothwendigkeit, dass die vom lebenden Körper erzeugte mechanische Wärme mit der dazu verbrauchten Arbeit in einem unveränderlichen Grössenverhältnisse stehen muss.“ Schliesslich kam er zu dem Ergebnisse[6]): „Es ist folglich eine

---

[1]) Mayer, Mechanik der Wärme, Stuttgart, Cotta, 1867. S. 95.

[2]) A. a. O. S. 249.

[3]) Für solche Leser, welche mit den Elementen der Physiologie wenig bekannt sind, verweise ich auf die kurze Darstellung des Blutlaufes und seiner Bedeutung für den Organismus, welche ich im ersten Bande dieses Buches, S. 133, gegeben habe.

[4]) Mayer, Mechanik der Wärme, 1867, S. 249 u. s. f.

[5]) Mayer, Mechanik der Wärme, 1867, S. 252.

[6]) A. a. O. S. 253.

unveränderliche Grössenbeziehung zwischen der Wärme und der Arbeit ein Postulat der physiologischen Verbrennungstheorie."

Heimgekehrt, theilte Robert Mayer das Ergebniss seiner Betrachtungen verschiedenen Fachgelehrten mit; nirgend jedoch fand er Verständniss für seine Gedanken. Er legte hierauf seine neuen Ideen in einer Abhandlung nieder: „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur." Er sendete dieselbe an Poggendorff mit der Bitte, dieselbe in dem von ihm redigirten, gelesensten deutschen Fachjournale, den bekannten Annalen der Physik und Chemie, zum Abdrucke zu bringen. Die Arbeit wurde ihm jedoch mit dem Bemerken zurückgesendet, es seien neue experimentelle Daten darin nicht enthalten. Justus von Liebig jedoch acceptirte die Arbeit und druckte dieselbe im Jahre 1842 im Maihefte des 42. Bandes der von ihm gemeinsam mit Wöhler herausgegebenen Annalen der Chemie und Pharmacie ab.

Es ist unbegreiflich, wie einem auf allen Gebieten der Physik so wohl orientirten und so durchaus wohlmeinenden Manne wie Poggendorff der Werth des Inhaltes der Mayer'schen Abhandlung hat verborgen bleiben können. Schreckte ihn die von der üblichen Schulsprache der Physik nicht unwesentlich abweichende Ausdrucksweise ab? oder hat er nicht Zeit gefunden, sich genügend eingehend mit dem Inhalte zu beschäftigen? Wahrscheinlich hat er nach den mehr philosophisch gehaltenen ersten Seiten gemeint, er habe es mit einer jener leeren Speculationen zu thun, mit welchen die Philosophen gelegentlich das Gebiet der Naturwissenschaften heimsuchen. Jedenfalls hatte Poggendorff nicht beachtet, dass in der Mayer'schen Abhandlung etwas auch für den experimentellen Theil der Physik sehr Wichtiges steckte, nämlich die erste Berechnung des mechanischen Aequivalentes der Wärme. Diese wichtige Stelle in Mayer's Abhandlung lautet[1]: „Wir müssen ausfindig machen, wie hoch ein bestimmtes Gewicht über den Erdboden erhoben werden müsse, dass seine Fallkraft äquivalent sei der Erwärmung eines gleichen Gewichtes Wasser von 0° auf 1° C. Dass eine solche Gleichung wirklich in der Natur begründet sei, kann als das Resumé des Bisherigen betrachtet werden."

„Unter Anwendung der aufgestellten Sätze auf die Wärme- und Volumverhältnisse der Gasarten findet man die Senkung einer ein Gas comprimirenden Quecksilbersäule gleich der durch die Compression entbundenen Wärmemenge, und es ergiebt sich hieraus — den Verhältnissexponenten der Capacitäten der atmosphärischen Luft unter gleichem Drucke und unter gleichem Volumen = 1,421 gesetzt — dass dem Herabsinken eines Gewichtstheiles von einer Höhe von circa 365 m die Erwärmung eines gleichen Gewichtstheiles Wasser von 0° auf 1° entspreche."

Der Gedankengang, durch welchen Mayer an dieser Stelle das

[1]) Mayer, Mechanik der Wärme, S. 11.

mechanische Wärmeäquivalent ableitet, ist ganz richtig; denn ihm war, wie er später auf Einwendungen Joule's[1]) diesem entgegnete, der Gay-Lussac'sche Versuch[2]) bekannt, nach welchem sich die mittlere Temperatur einer Gasmasse nicht ändert, wenn das Volumen des Gases vergrössert wird, ohne dass gleichzeitig eine äussere Arbeitsleistung stattfindet. Der von Mayer gefundene numerische Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes, 365 kgm, weicht jedoch nicht unerheblich von dem durch Joule gefundenen und durch alle neueren Untersuchungen bestätigten wahren Werthe, ungefähr 425 kgm, ab; Mayer konnte nur die damals bekannten ungenauen Zahlen für den Ausdehnungscoefficienten und die specifische Wärme seiner Rechnung zu Grunde legen. Verwendet man die inzwischen gefundenen genaueren Bestimmungen dieser physikalischen Constanten, so gelangt man genau zu dem von Joule gefundenen Zahlwerthe[3]).

Es kann jetzt kein Zweifel mehr darüber herrschen, dass sowohl hinsichtlich der klaren Erfassung des richtigen Gedankens, als auch hinsichtlich der correcten Durchführung desselben bis zum Endresultat Mayer die Priorität vor Joule gebührt. Mayer hat zuerst ausgesprochen, dass es ein mechanisches Aequivalent der Wärme giebt und den richtigen Weg gezeigt, dasselbe aufzufinden. Die genaue Bestimmung des wahren Werthes nach einer anderen, wesentlich mühevolleren, aber auch einwurfsfreien Methode ist das grosse, unbestreitbare Verdienst Joule's.

In dieser ersten Publication Mayer's ist auch die gegenseitige Verwandelbarkeit der verschiedenen Naturkräfte, sowie die Unzerstörbarkeit der Kraft und die Unmöglichkeit, Kraft aus Nichts zu schaffen, also der Satz von der Constanz der Energie, auf das Klarste auseinandergesetzt.

Mayer's Arbeit fand damals durchaus nicht die Beachtung, die ihr epochemachender Inhalt verdient hätte. Die Ursache hiervon ist gewiss vor Allem darin zu suchen, dass die Darstellung in der Abhandlung „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur" den Eindruck macht, als sei Mayer auf deductivem Wege zu den Ergebnissen, die er mittheilte, gelangt. Gegen diese Methode aber haben die Naturforscher eine berechtigte Abneigung, da die wesentlichen Fortschritte auf dem Gebiete des Naturerkennens fast ausschliesslich durch consequentes Verfolgen des inductiven Weges gewonnen worden sind. Hätte Mayer einfach die Beobachtungen beschrieben, welche ihn, wie wir oben mittheilten, thatsächlich auf seine Entdeckung geführt haben, und den Gedankengang klar gelegt, welcher ihn zu seinen Ergebnissen führte, so

---

[1]) Joule, Comptes rendus 28, S. 132. Mayer, Réclamation de priorité contre M. Joule, relativement à la loi d'équivalence du calorique, Comptes rendus, 27, S. 385, 28, S. 132; 29, S. 534.

[2]) Mémoires d'Arcueil, 1, S. 180.

[3]) Vergl. Bd. 1 dieses Buches, III, A, 2, S. 235.

würde man seine Leistung mit grösserem Vertrauen aufgenommen und sorgfältiger hinsichtlich ihres Werthes geprüft haben.

Entschieden falsch ist es, wenn Dühring[1]) den Sachverhalt so darstellt, als habe man den Werth der Mayer'schen Arbeit zwar schon damals erkannt, aber es habe zwischen den Fachgelehrten eine Art von Complott bestanden zu dem Zwecke, die Ergebnisse der neuen Entdeckung zwar zu eigenem Ruhme auszubeuten, den Entdecker selbst aber, weil er ein Nichtfachmann gewesen sei, zu unterdrücken.

Heimgekehrt von seiner Seereise, liess sich Mayer im Jahre 1841 in seiner Vaterstadt Heilbronn als praktischer Arzt nieder. Er erwarb sich bald das Vertrauen seiner Mitbürger und damit eine stetig wachsende Praxis. Im folgenden Jahre gründete er sich einen eigenen Hausstand.

Trotzdem Mayer mit seiner Erstlingsarbeit nicht entfernt die Anerkennung fand, auf welche er wohl mit Recht gehofft hatte, verfolgte er unentwegt den einmal betretenen Pfad weiter. Als Frucht seiner weiteren Studien erschien im Jahre 1845 eine kleine Broschüre, betitelt: „Die organische Bewegung im Zusammenhange mit dem Stoffwechsel." Dieselbe beschäftigte sich mit den Anwendungen des neuen Princips auf die Physiologie. Diese Arbeit zeigt deutlich, dass Mayer sich der Tragweite und universellen Bedeutung seiner Entdeckung voll bewusst war; sie gehört zu den classischen Werken auf naturwissenschaftlichem Gebiete und documentirt hinsichtlich der Darstellung und äusseren Form im Vergleich zur ersten Publication einen gewaltigen Fortschritt.

Kurze Zeit darauf, im Jahre 1848, veröffentlichte Mayer eine nicht minder bedeutsame Abhandlung: „Beiträge zur Dynamik des Himmels, in populärer Darstellung" [2]), in welcher zahlreiche Anwendungen seiner Principien auf kosmologische Probleme niedergelegt sind, und welche einen erneuten Beweis für die Genialität und durchdringende Schärfe seines Denkens abgiebt. Er entwickelte in dieser Abhandlung die bereits

---

[1]) E. Dühring, Robert Mayer, der Galilei des 19. Jahrhunderts. Chemnitz 1880. Das Dühring'sche Buch verdankt seinen Ursprung sichtlich minder dem Bedürfnisse, den längere Zeit nicht genügend gewürdigten Verdiensten Mayer's Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, als vielmehr dem Drange eines verbitterten Gemüthes, dem Grimme über persönliche üble Erfahrungen im Kreise der akademischen Fachgenossen Ausdruck zu geben. Dühring war nämlich wegen ganz unqualificirbarer, von Hass und Bosheit strotzender persönlicher Angriffe in Rede und Schrift gegen einzelne seiner Collegen an der Berliner Universität im Jahre 1877 gezwungen worden, seine Thätigkeit als Privatdocent an dieser Hochschule einzustellen. — Dem über alles Maass bescheidenen, gegen Jeden freundlichen Mayer würde gewiss, wenn er noch gelebt hätte, das Erscheinen der hasserfüllten Dühring'schen Schrift keine Freude bereitet haben. Die Dühring'sche Darstellung der Lebensschicksale, sowie der Bedeutung der Entdeckungen Robert Mayer's, machen nicht den Eindruck historischer, objectiver Würdigung; Thatsachen und Motive erscheinen in augenfälliger tendenziöser Verzerrung. Es ist dies um so mehr zu beklagen, als man gern anerkennen kann, dass Dühring sich durch andere Arbeiten auf philosophischem, staatswissenschaftlichem und historischem Gebiete Verdienste erworben hat.

[2]) Mayer, Mechanik d. Wärme, S. 147 bis 234. Heilbronn 1848.

früher (S. 819) von uns mitgetheilte Theorie, nach welcher die unausgesetzten, durch die Wärme- und Lichtausstrahlung der Sonne veranlassten Energieverluste dadurch ersetzt würden, dass die auf die Sonnenoberfläche niederfallenden Meteoriten dort ihre enormen Mengen kinetischer Energie, die sie mit sich führten, verlieren und in Wärme umsetzen. Ferner zeigte Mayer, dass die Reibung der Ebbe und Fluth an der Erdoberfläche eine kleine Verzögerung der Rotationsgeschwindigkeit der Erde um ihre Axe zur Folge haben müsse. Obgleich dieselbe zum Theil durch die allmähliche Contraction compensirt wird, welche die Erde in Folge ihrer Abkühlung erfährt, so scheint es doch, als ob die erstgenannte Wirkung einen nicht zu vernachlässigenden Betrag besässe [1]).

Zum ersten Male wird hier die Sonne und ihre Beziehung zur Erde in mustergültiger Weise von einem weitblickenden Standpunkte aus betrachtet, welcher eine klare Auffassung einer ganzen Reihe wichtiger kosmischer Probleme ermöglicht hat. Auch diese Abhandlung muss daher zu den werthvollsten geschichtlichen Documenten gerechnet werden, welche unsere Wissenschaft besitzt.

Merkwürdiger Weise fanden aber auch diese Schriften so gut wie keine Beachtung und kaum Verständniss in den Kreisen der Naturforscher.

Die Enttäuschung über diesen Misserfolg, Anfeindungen von Gegnern der neuen Gedanken, vielleicht auch häusliche Differenzen, welche durch die Unkosten des Druckes der Abhandlungen veranlasst worden sein mögen, wirkten ungemein niederdrückend auf das empfindsame, zu energischer Gegenwirkung nicht veranlagte Gemüth des grossen Mannes.

Um dem ungerechten Todtschweigen seiner Entdeckung entgegenzutreten und um zu verhüten, dass man nicht Anderen, die erst nach ihm gekommen waren, die Entdeckung des mechanischen Wärmeäquivalentes zuschreibe, veröffentlichte er 1850 eine kleine Reclamationsschrift „Ueber das mechanische Aequivalent der Wärme“ [2]). Aber auch diese blieb ohne Wirkung.

In Folge dieser schmerzlichen Erfahrungen, vielleicht unterstützt durch eine angeerbte körperliche Disposition, kam ein ernstes Nervenleiden bei Mayer zum Ausbruch; zu spät durch Ruhe und Erholung bekämpft, steigerte sich dasselbe bis zur Gemüthskrankheit und zog einen fünfzehnmonatlichen Aufenthalt in den Irrenheilanstalten zu Göppingen und Winnenthal nach sich. Ob Mayer in jener Periode wirklich im eigentlichen Sinne des Wortes geisteskrank gewesen ist, oder ob nicht durch ungeschickte Behandlung sein Gemüthsleiden nur zu gelegentlichen Paroxismen gesteigert worden ist, kann jetzt kaum mehr mit Sicherheit constatirt werden. Mayer selbst hat, soviel mir bekannt,

---

[1]) Wir verweisen hier auf das, was wir im vorigen Abschnitte IV, B. 4, S. 819 desselben Bandes dieses Buches mitgetheilt haben.

[2]) Heilbronn 1850. Mechanik der Wärme, S. 235 bis 294. Als Broschüre erschienen.

selbst nie zugegeben, dass er geisteskrank gewesen sei, wohl aber sich zeitlebens bitter über die schlechte Behandlung ausgesprochen, die er in den oben genannten Anstalten erfahren. Zur Ehre der Irrenärzte, welche Mayer behandelt haben, darf man vielleicht annehmen, dass dem krankhaft überreizten Manne manches damals schlimmer erschienen, und so auch in seiner Erinnerung geblieben ist, als es in Wirklichkeit war. Dühring stellt Mayer's Aufenthalt in der Irrenheilanstalt als ein Märtyrerthum für seine Ueberzeugung dar. Die treibende Ursache sei der Neid der Fachgelehrten gewesen, die Familie habe zur Unschädlichmachung willig die Hand geboten, und die Irrenärzte hätten gewissermaassen die Ausführung des Attentates übernommen, dessen Zweck es gewesen sei, den grossen Mann entweder zu vernichten oder doch mindestens um den Lohn seiner geistigen Schöpfungen zu betrügen. Man kann es der Zukunft überlassen, darüber zu entscheiden, ob sie eine solche Potenzirung von Gemeinheit und Niedertracht bei sonst achtbaren, pflichttreuen und wohlmeinenden Menschen für möglich hält, oder ob es nicht für wahrscheinlicher gehalten werden wird, anzunehmen, dass Mayer wirklich vorübergehend gemüthsleidend gewesen sei, und dass nur eine von Bosheit und Hass erfüllte Phantasie einen Zusammenhang und Motive eigenmächtig erdichtet hat, um Mayer's Aufenthalt in der Irrenanstalt als die Leiden eines modernen Galilei erscheinen lassen, und dabei Gift und Galle über die Gelehrtenzunft ausspeien zu können.

Nachdem Mayer im Jahre 1854 die Irrenanstalt verlassen hatte, scheint er lange Zeit eine begreifliche Niedergedrücktheit nicht haben los werden zu können. Man hatte ihn inzwischen auch bereits todt gesagt. Er litt schwer unter dem Odium, was ja leider lange Zeit solche Unglückliche verfolgt, von welchen es bekannt ist, dass ihr Geist getrübt gewesen. Doppelt schwer lastete dieses Gefühl auf einem Manne, der die Ueberzeugung hatte, er sei nicht geisteskrank gewesen, der bis dahin vergeblich nach Anerkennung seiner Verdienste sich gesehnt hatte und wahrnehmen musste, dass inzwischen andere, die nach ihm gekommen waren, mit denselben Gedanken, die er zuerst ausgesprochen hatte, Beifall fanden, während man ihn vergessen zu haben schien. Doppelt schwer musste ein solches Schicksal für einen Arzt sein, dessen Wirksamkeit doch vor Allem sich auf dem Vertrauen seiner Klienten aufbaut. Niemand wird so tragischem Geschicke des grossen Mannes innigste Theilnahme versagen!

Diese schwere Last, welche das verdüsterte Gemüth des grossen Mannes bedrückte, ist wohl auch die richtige Erklärung für die lange Pause, welche nach jener Erkrankung in seinen Publicationen eingetreten ist. Ein Glück war es, dass Mayer auch als Arzt ohne lohnende Praxis wenigstens vor äusserem Mangel bewahrt blieb. Erst im Jahre 18[illegible] veröffentlichte er in Wunderlich's Archiv der Heilkunde wieder eine Abhandlung: „Ueber das Fieber. Ein iatromechanischer Versuch.“ Es war dies eine Anwendung seiner eigenthümlichen Betrachtungsweise

und des von ihm entdeckten Principes auf die Lösung pathologischer Fragen.

Das Verdienst, zuerst auf Mayer hingewiesen zu haben, gebührt unzweifelhaft Clausius, welcher schon in seiner ersten 1850 erschienenen Abhandlung: „Ueber die bewegende Kraft der Wärme" diesen citirte [1]). Auch von Helmholtz hat, seitdem er die Arbeiten Mayer's kennen gelernt hatte, niemals unterlassen, dessen Prioritätsrechte vollständig anzuerkennen [2]) und wiederholt Mayer gegen die Verkleinerungsversuche gewisser englischer Physiker in Schutz genommen.

Aber erst durch die Vorträge und Schriften des Engländers Tyndall ist die allgemeine Aufmerksamkeit auf die Bedeutsamkeit der Mayer'schen Entdeckungen gelenkt worden, und man begann nunmehr auch in Deutschland und anderwärts die grossen Verdienste Mayer's voll zu würdigen, nachdem nahezu ein Vierteljahrhundert lang sich nur ganz Wenige darum gekümmert hatten, dass von Mayer die neuen Fundamente geschaffen worden waren, auf welchen sich die neueste, glänzende Epoche naturwissenschaftlicher Entdeckungen und technischer Erfindungen aufbauen konnte.

Im Jahre 1867 veröffentlichte er im Cotta'schen Verlage eine Sammlung seiner sämmtlichen auf mechanische Wärmetheorie bezüglichen Abhandlungen unter dem Titel: „Die Mechanik der Wärme." Dieses Bändchen, welches über Mayer's Antheil an der Begründung der mechanischen Wärmetheorie genügend Auskunft giebt, fand bald rasche und vielseitige Anerkennung, so dass schon nach wenigen Jahren eine neue Auflage nöthig wurde. Während die erste Auflage nur eine wortgetreue Wiedergabe der inzwischen zum Theil fast unerreichbaren Originalabhandlungen und -Broschüren war, acceptirte Mayer in der zweiten Auflage von 1874 die Joule'sche Zahl für das mechanische Wärmeäquivalent und rechnete alle numerischen Beispiele, in welchen diese Zahl vorkommt, um. Für die Consequenzen, welche Mayer aus dieser Zahl gezogen hat, blieb die Differenz zwischen dem von ihm angenommenen Werthe 367 und dem von Joule gefundenen 423 Meterkilogramm ohne jeden Einfluss.

Abgesehen von einigen öffentlichen Vorträgen, die Mayer hielt, ist nur noch wenig über seine weitere Thätigkeit bekannt geworden. Am 19. October 1869 hielt er auf der Naturforscherversammlung in Innsbruck einen Vortrag. Er sprach über das mechanische Wärmeäquivalent und entwickelte einen neuen originellen Erklärungsversuch der Erscheinungen der Polarlichter. Er glaubte, dass die Ursache der zeitweiligen Störungen des elektrischen Gleichgewichtes darin zu suchen sei, dass die Reibung der Luft der unteren Passatwinde an der Erdoberfläche einen Scheidungsprocess der beiden Elektricitäten bewirke; die eine

---

[1]) Clausius, Abhandlungen über mechanische Wärmetheorie. 1. Aufl. Braunschweig 1864. S. 75.

[2]) Vergl. Helmholtz, Populäre wissenschaftliche Vorträge. 1. Aufl. 1854. Hft. 2, S. 112.

Elektricitätsart wird der Erdoberfläche, die andere der Luft mitgetheilt. Die in der heissen Zone aufsteigende Luft führe ihre elektrische Ladung den Polen zu und bringe dort die Polarlichter hervor. — Wir verzichten darauf, diese Hypothese an dieser Stelle auf das Maass ihrer Wahrscheinlichkeit zu prüfen, weisen jedoch darauf hin, dass dieselbe mindestens nicht unbeachtlich ist, wenn sie auch kaum im Stande sein dürfte, alle Erscheinungen des Erdmagnetismus und der Luftelektricität in ihrem Zusammenhange zu erklären.

Zwei Jahre vor seinem Tode (1876) veröffentlichte er eine kleine Broschüre: „Die Toricelli'sche Leere und über Auslösung.“ In der ersten ganz kurzen Notiz weist er darauf hin, dass das sogenannte Vacuum der Barometer jederzeit noch erhebliche Gasmengen enthalten müsse, was später durch zahlreiche Untersuchungen über den Durchgang der Elektricität durch verdünnte Gase vielseitig bestätigt worden ist. In der zweiten Abhandlung erörtert er die Bedeutung jener ersten Anstösse, durch welche der Eintritt gewisser Naturprocesse eingeleitet wird, und welche scheinbar dem Grundsatze „*causa aequat effectum*“ widersprechen. Der verschwindend kleine Druck auf den Abzug der gestochenen Büchse bringt die in dem Pulver enthaltene grosse Menge potentieller Energie chemischer Affinität zur Wirkung. Dieser Druck auf den Abzug ist die Auslösung und steht in keiner quantitativen Beziehung zu der bei der Entladung des Geschosses entwickelten Menge calorischer und kinetischer Energie. Vorzugsweise behandelt er in jener Schrift die Bedeutung des Auslösungsvorganges für physiologische und psychologische Vorgänge.

Am 20. März 1878 endete eine Lungenentzündung nach kurzem Krankenlager das Leben des bedeutenden Mannes.

Unaufgeklärt ist es geblieben, warum Mayer in den letzten Jahrzehnten seines Lebens sich minder lebhaft an dem neuen Aufbau der exacten Wissenschaften betheiligt hat, für den seine Entdeckungen das Fundament abgegeben haben. Das aber, was Mayer geleistet hat, ist so originell und von so grundlegender Bedeutung gewesen, dass die Wissenschaft zu allen Zeiten seiner als einer Grösse ersten Ranges gedenken wird.

6. Sadi Carnot.

Dem Mitgliede des Directoriums der ersten Republik, dem General Carnot, wurde am 1. Juni 1796 ein dritter Sohn geboren, dem er in der Taufe nach einem persischen Weisen, dessen Dichtungen und Moralanschauungen er sehr schätzte, den Vornamen Sadi beilegte. Nach dem 18. Fructidor gehörte auch der General Carnot zu den Proscribirten und flüchtete zunächst nach der Schweiz, später nach Deutschland. Seine

Gattin hatte sich mit ihrem Sohne Sadi nach St. Omer gewendet, und dort verlebte der Knabe seine erste Jugendzeit. Dem Directorium war das Consulat gefolgt; dasselbe führte den vertriebenen General nach zweijährigem Exil in sein Vaterland zurück, und derselbe gelangte zu dem wichtigen Amte eines Kriegsministers. Trotz seiner umfänglichen dienstlichen Verpflichtungen leitete der Vater mit grosser Sorgfalt persönlich die Erziehung seines Sohnes. Der kleine Sadi, welcher oft seinen Vater nach Malmaison begleitete, erfreute sich der besonderen Liebe Josephinens, der späteren Kaiserin, und verbrachte oft halbe Tage in der Gesellschaft der liebenswürdigen, geistvollen Frau. Auf dem Lycée Charlemagne bereitete sich der heranwachsende Knabe für die polytechnische Schule vor. Durch energische körperliche Uebungen wurde der zarte Körper gestählt und das erforderliche Gleichgewicht zwischen der Ausbildung des Geistes und des Körpers bewahrt. Im September des Jahres 1812 trat der nunmehr sechzehnjährige Sadi in die polytechnische Schule selbst ein. Obgleich er bereits nach einem Jahre auf Grund seiner hervorragenden Leistungen zum Eintritt in die Artillerie für reif erklärt wurde, blieb er mit Rücksicht auf seine Jugend und seine zarte Körperbeschaffenheit noch ein weiteres Jahr auf der Schule und trat im Jahre 1814 als Genieofficier in die Armee ein. Unmittelbar darauf kam er auch im Bataillon der Polytechniker während des Angriffes der Alliirten auf Paris an dem Thore von Vincennes zum ersten Male ins Feuer.

Sadi Carnot besuchte nunmehr im Jahre 1814 und 1815 zunächst als Unterlieutenant die Kriegsschule in Metz. Obgleich er sich bereits hier durch hervorragende wissenschaftliche Leistungen ausgezeichnet hatte und sich jederzeit des vollsten Vertrauens seiner nächsten Vorgesetzten erfreute, wurde der junge Genieofficier vom neuen Bourbonischen Regime, wahrscheinlich seines an die republikanischen und napoleonischen Traditionen erinnernden Namens wegen, von einer Garnison in die andere versetzt und meist in kleinen Festungen mit rein mechanischen Arbeiten beschäftigt, die ihm seinen Dienst mehr und mehr verleideten. Er trat deshalb 1819 bei der Bildung des Generalstabes als Lieutenant in diesen ein, fand jedoch auch hier keine seinen Fähigkeiten entsprechende Verwendung. In Folge dieses Umstandes wendete er seine Aufmerksamkeit anderen, seinem Berufe ziemlich fern liegenden Dingen zu, und als Frucht dieser Studien veröffentlichte er im Jahre 1824 die Abhandlung: „Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance." Diese Abhandlung enthält, obgleich Carnot[1]) in derselben von der Annahme eines unzerstörbaren, unverwandelbaren Wärmestoffes ausgeht, eine eigenthümliche Betrach-

[1]) Carnot, Réflexions etc. Paris 1824. Bachelier. Neu abgedruckt: Annales scientifiques de l'École Normale supérieure, 2. Ser., Bd. 1, 1872. Neu herausgegeben, mit einer Biographie und Abdrücken aus den unedirt gebliebenen Manuscripten versehen von Hypolite Carnot, dem Bruder Sadi Carnot's, im Jahre 1878. Paris. Gauthier Villars.

tungsweise über die Vorgänge bei Maschinen, durch die vermittelst Wärme Kraft erzeugt wird, welche die Grundlage des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie geworden ist.

Ehe wir auf den wesentlichen Inhalt dieser Abhandlung eingehen, berichten wir kurz über die weiteren Lebensschicksale Carnot's. Im Jahre 1828 nahm er, um sich seinem Lieblingsstudium, der Theorie der technischen Verwendungen der Wärme, ungestörter zuwenden zu können, seinen Abschied. Die Manuscripte, welche Carnot unvollendet hinterlassen hat, beweisen auf das Deutlichste, dass derselbe nach Publication seiner „Réflexions“ die Meinung: Wärme sei ein unverwandelbarer Stoff, gänzlich verlassen hat. Er war vielmehr zur vollen Klarheit über die Kraftnatur der Wärme gelangt und hat sogar eine angenäherte Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme und zwar zu 370 Meterkilogramm[1]) hinterlassen. Da diese Notizen jedoch erst 1878 von seinem Bruder Hypolite Carnot veröffentlicht worden, können hierauf keine Prioritätsansprüche gegründet werden.

Späterhin wendete sich S. Carnot vorzugsweise nationalökonomischen Studien zu. Diese wurden Veranlassung, dass er im Jahre 1830 mit anderen ehemaligen Schülern der polytechnischen Schule die Association polytechnique, eine Gesellschaft zur Gewinnung und Verbreitung gemeinnütziger Kenntnisse, gründete. Mitte Juni 1832 erkrankte er am Scharlachfieber, dasselbe nahm später einen typhösen Charakter an. Sein hierdurch ohnehin sehr geschwächter Körper erlag am 24. August desselben Jahres einem Choleraanfalle in wenig Stunden.

Er hinterliess nur Anfänge zu weiteren Arbeiten, von welchen einzelne der neuen Auflage[2]) seiner berühmten Abhandlung beigefügt sind. Der Inhalt der Carnot'schen Abhandlung ist ungefähr der folgende: Der Gedankengang knüpft an die Beobachtung an, dass überall da, wo Arbeit mittelst Wärme erzeugt wird, gleichzeitig ein Uebergang von Wärme von einem heissen zu einem minder warmen Körper stattfindet.

---

[1]) A. a. O. S. 95 heisst es: „Nach einigen Vorstellungen, welche ich mir über die Theorie der Wärme gebildet habe, erfordert die Entstehung einer Krafteinheit“ (Erhebung eines Cubikmeters Wasser um einen Meter) „die Zerstörung von 2,70 Wärmeeinheiten.“ Nun ist aber

$$\frac{1000 \text{ kgm}}{2{,}70} = 370 \text{ kgm}.$$

Der von Carnot vermuthete Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes stimmt daher so ziemlich mit dem überein, welchen späterhin Mayer aufstellte. Auch dem Satze von der Erhaltung der Kraft begegnet man in dieser Sammlung einzelner Notizen aus S. Carnot's hinterlassenen Manuscripten, und zwar in folgender Form (a. a. O. S. 95): „Man kann daher den allgemeinen Satz aufstellen, dass die bewegende Kraft“ (puissance motrice) „in der Natur eine unveränderliche Grösse ist, dass sie im eigentlichen Sinne des Wortes weder geschaffen noch zerstört wird. Sie wechselt in Wirklichkeit die Gestalt, d. h. sie bringt bald die eine, bald die andere Art Bewegung hervor, aber sie verschwindet niemals.“

[2]) Réflexions etc. Paris 1878. S. 89 bis 102.

Bei jeder durch Wärme getriebenen Maschine ist einerseits eine Wärmequelle vorhanden (bei einer Dampfmaschine z. B. die Kesselfeuerung), andererseits eine Abkühlungsvorrichtung (der Condensator), und ferner giebt es einen anderen Körper (den Wasserdampf), welcher, abwechselnd mit der Wärmequelle und der Kühlvorrichtung in Berührung gebracht, durch seine Volumveränderungen die Arbeit erzeugt, welche die Maschine leistet.

Carnot behandelt zuerst die Frage, ob die durch die Wärme erzeugte Arbeitsmenge von der Qualität der dritten Substanz abhängig sei, welche durch ihre Volumveränderungen die Arbeitsleistung bewirkt. Ausgehend von der Ueberzeugung, dass ein Perpetuum mobile unmöglich sei, zeigt er, dass die erzeugte Arbeitsmenge unabhängig von der Qualität des Zwischenmittels ist und lediglich von den Temperaturen der beiden Körper abhängt, zwischen welchen sich dieser Wärmetransport vollzieht. Er zeigt weiter, dass, sofern die Temperaturen der Wärmequelle und der Abkühlungsvorrichtung gegeben sind und die grösste mögliche Arbeitsleistung erzielt werden soll, man jede Temperaturänderung der vermittelnden Substanz vermeiden muss, welche nicht mit einer entsprechenden Volumenänderung verbunden sei. Jede Temperaturänderung, welche nicht mit einer gleichzeitigen Volumenänderung verknüpft ist, muss nothwendig mit einem unmittelbaren Uebergange von Wärme von einem heissen auf einen kalten Körper verbunden sein. Ein solcher schädlicher Uebergang findet z. B. jederzeit statt, wenn sich Körper von verschiedener Temperatur berühren, und das muss demnach soviel als möglich vermieden werden. Zum mindesten sollen, da derartige Verschiedenheiten in der Praxis nicht gänzlich zu umgehen sind, dieselben so gering als möglich gemacht werden. Sadi Carnot zeigt, wie es mit Hilfe von Hüllen, welche für Wärme undurchdringlich sind, möglich sein würde, Maschinen zu construiren, welche dieser Bedingung vollständig entsprächen. Er macht darauf aufmerksam, dass solche Processe, bei welchen auf die angedeutete Weise die Substanz, durch welche die Wärme von der Wärmequelle auf die Abkühlungsvorrichtung übertragen wird, in den Anfangszustand zurückgebracht wird, ohne dass jemals sich Körper von ungleicher Temperatur berührt haben, auch umkehrbar sind, d. h. ebenso gut in entgegengesetzter Richtung vollzogen werden können.

Hierauf versucht Sadi Carnot zu bestimmen, wie gross die Maximalarbeit sei, welche eine bestimmte Wärmemenge zu erzeugen im Stande ist, wenn sie von einer Wärmequelle auf einen kälteren Körper übertragen wird. Dass ein Theil der Wärme dabei wirklich verschwinde, und gerade dieser in Arbeit umgesetzt wird, entging ihm, da er von der Annahme ausging, die Wärme sei ein Stoff und deshalb ihre Quantität unveränderlich. Er haftete mit seinen Vorstellungen an dem Bilde des Wassers, welches Arbeit zu leisten im Stande ist, wenn es von einem höheren zu einem tieferen Niveau herabsinkt. Er spricht daher

auch von einem Falle der Wärme. Es fehlten ihm zur Beantwortung der Frage nach dem möglichen Arbeitsmaximum die experimentellen Grundlagen, und er konnte nur den Satz aufstellen, dass ein Wärmefall um dieselbe Anzahl von Graden eine grössere Arbeitsleistung in den tieferen, als in den höheren Temperaturregionen bewirke. Er zeigte nun, dass bei einer Maschine, in welcher die Arbeitssubstanz (Luft, Dampf) einen vollkommen umkehrbaren Kreisprocess durchläuft, das Verhältniss der erzeugten Arbeit zu der von der Wärmequelle abgegebenen Wärmemenge lediglich eine Function der Temperaturdifferenz zwischen Wärmequelle und abkühlender Substanz ist. Carnot bewies, dass bei unendlich kleinen Kreisprocessen die erzeugte Arbeitsmenge der Temperaturdifferenz zwischen der Wärmequelle und dem kalten Körper, auf welchen die Wärme übertragen wird, und einer unbekannten Temperaturfunction proportional sei; aber es gelang ihm nicht, das Gesetz für vollkommene Kreisprocesse von endlicher Ausdehnung vollständig aufzustellen, nach welchem die durch die Wärme erzeugte Arbeitsmenge zwischen den verschiedenen Temperaturgrenzen sich ändert, da er die Natur der erwähnten unbekannten Temperaturfunction, der sogenannten Carnot'schen Function, nicht zu bestimmen vermochte.

Erst Helmholtz und Clausius zeigten, dass die erzeugte Arbeitsmenge proportional der Temperaturdifferenz und umgekehrt proportional der absoluten Temperatur der Wärmequelle ist. Dieser Satz, welcher den Ausgang des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie bildet, ist zusammen mit dem Mayer'schen Satze von dem Arbeitsäquivalente der Wärme das Fundament geworden, worauf die neue Behandlungsweise naturwissenschaftlicher Probleme ruht, welche nahezu in alle Gebiete der Kräfteverwandlung eingreift und in den letzten Jahrzehnten einen vollständigen Umschwung der Naturauffassung bewirkt hat.

Obgleich Carnot schon in der eben besprochenen Abhandlung wiederholt Bemerkungen einstreute, welche darauf hindeuten, dass er die Annahme von der Existenz eines unzerstörbaren Wärmestoffes nicht für unangreifbar halte, hat er doch seine ganze Abhandlung in diesem Sinne durchgeführt. Er stellt die theoretische Grundlage der Wärmemaschine so dar, als ob die Wärmemenge, welche der Dampf beim Eintritt in die Maschine vom Dampfkessel mitbringt, vollständig im Condensator wieder zum Vorschein käme und lediglich ihre Temperatur geändert habe. Trotzdem ihm somit entging, dass die vom Dampfe in der Maschine geleistete Arbeit der Wärmemenge gleich ist, welche während des Vorganges verschwindet, also nicht wieder im Condensator auftritt, so bleibt doch der Carnot'sche Satz, dass die erzeugte Arbeit der Temperaturdifferenz zwischen dem heissen und kalten Körper proportional ist, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, von diesem Irrthume unberührt.

Ich halte es daher für ungerecht, wenn einzelne Physiker mit Rücksicht auf den sachlichen Irrthum die Bedeutung Carnot's für die Ge

schichte der mechanischen Wärmetheorie gering erachten. Dieselben stützen sich immer auf die Stelle (Réflexions, Ausgabe vom Jahre 1878, S. 6), welche in Uebersetzung folgendermaassen lautet: „Die Erzeugung bewegender Kraft in den Dampfmaschinen rührt somit nicht von einem wirklichen Verbrauche von Wärme her, sondern von ihrem Uebergange von einem heissen auf einen kalten Körper, d. h. von der Wiederherstellung des Gleichgewichtes, eines Gleichgewichtes, welches durch irgend welche Ursache, etwa durch einen chemischen Process, wie z. B. die Verbrennung, gestört worden ist.“ Es wird dabei aber vergessen, dass Carnot's Verdienst in der neuen Behandlungsweise der Wärmevorgänge liegt, und dass es ihm durch dieselbe gelungen ist, gewisse Wahrheiten der mechanischen Wärmetheorie zu finden, welche von den Vorstellungen über das Wesen der Wärme ganz unabhängig sind.

Clausius ging später, statt von der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile, von dem an sich einleuchtenden Satze aus: Wärme geht nicht von selbst von einem kälteren auf einen heisseren Körper über und gelangt auf diese Weise durch Vervollständigung und Richtigstellung des Carnot'schen Satzes zur Aufstellung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Nur kurze Zeit später gelangte W. Thomson zu demselben Ergebnisse, indem er von dem Axiome ausging: Es ist unmöglich, mit Hilfe unbeseelter Körper irgend welche mechanische Leistung durch irgend eine Substanz zu erzielen, wenn ihre Temperatur niedriger ist, als die tiefste aller ihn umgebenden Körper.

Sadi Carnot gelangte, indem er seine Betrachtungsweise auf permanente Gase anwendete, bereits zu den wichtigsten derjenigen Sätze, welche sich jetzt unmittelbar aus der Erwägung ergeben, dass die innere Arbeit bei Gasen nahezu verschwindend klein ist. Es sind dies Sätze [1]), welche zum Theil erst später durch die Experimentalarbeiten von Dulong und von Joule und Thomson auf dem Erfahrungswege bestätigt worden sind.

Die Abhandlung von Sadi Carnot schliesst mit einer Erörterung der verschiedenen Mittel, welche Verwendung finden können, um die bewegende Kraft der Wärme thunlichst auszunutzen. Er gelangt dabei zu drei wesentlichen Gesichtspunkten, welche auch heute noch für die Maschinenconstructeure von der höchsten Bedeutung sind. Dieselben

---

[1]) Diese Sätze lauten:

1. Wenn eine gegebene Gasmenge bei constanter Temperatur Volumen und Druck ändert, so ist die vom Gase absorbirte oder abgegebene Wärmemenge von der Natur des Gases unabhängig (Carnot, Réflexions S. 25).

2. Die Differenz zwischen der specifischen Wärme eines Gases bei constantem Drucke und bei constantem Volumen ist für alle Gase bei jeder Dichte gleich gross (Carnot, Réflexions S. 32).

3. Wenn ein Gas sein Volumen bei constanter Temperatur ändert, so stehen die vom Gase absorbirten oder abgegebenen Wärmemengen in arithmetischer Progression, wenn die Vergrösserungen oder Verringerungen des Gasvolumens eine geometrische Progression bilden (Carnot, Réflexions S. 28).

lauten: Um einen möglichst starken Wärmefall zu erzielen, muss die in der Maschine zur Wärmeübertragung verwendete Substanz anfänglich möglichst hoch erwärmt und schliesslich thunlichst tief abgekühlt werden. Man muss so verfahren, dass der Uebergang von dieser höchsten zur tiefsten Temperatur, soweit als irgend möglich, von einer allmählichen Volumenvergrösserung der Arbeitssubstanz herrührt. Um diese Aufgabe lösen zu können, erdachte Carnot zuerst jene bereits erwähnten, abwechselnden Zustandsänderungen der Körper, welche den Namen der Kreisprocesse führen und noch heute als ein unentbehrliches Hilfsmittel für Demonstrationen auf dem Gebiete der Theorie der Wärmemaschinen geschätzt werden.

Auch S. Carnot fand, ähnlich wie Mayer, bei seinen Zeitgenossen wenig Verständniss und Anerkennung. Bezüglich der Carnot'schen Arbeit mag dies unter Anderem darin begründet sein, dass bereits zu der Zeit, als er seine Abhandlung veröffentlichte, die Thatsachen, welche gegen die Stofflichkeit der Wärme und für die Kraftnatur derselben sprachen, sich zu häufen begannen. Selbst Carnot hatte sich, wie bereits erwähnt, später davon überzeugt, dass die zu Grunde gelegte Annahme von der Unzerstörbarkeit der Wärme falsch sei. Leider ereilte ihn der Tod zu früh im besten Mannesalter, so dass es ihm nicht mehr vergönnt war, die Ergebnisse seiner Untersuchungen in geschlossene Form zu bringen und dadurch den von ihm aufgestellten Satz zur vollen Höhe einer unmittelbar überzeugenden, unanfechtbaren Wahrheit zu erheben. Aber auch das, was Carnot geleistet hat, genügt, um ihm einen dauernden Ehrenplatz in der Geschichte der mechanischen Wärmetheorie zu sichern.

7. Clapeyron.

Sadi Carnot hatte in seiner Abhandlung nahezu geflissentlich den Gebrauch von Formeln vermieden, um dadurch den Inhalt thunlichst einem Jeden, auch demjenigen zugänglich zu machen, welcher mit der Sprache der Mathematik nicht vertraut ist. Trotz der hervorragenden Klarheit und Anmuth der Schreibweise Carnot's ist dadurch immerhin das Eindringen in die Sache dem Leser nicht erleichtert worden, vielmehr musste der Verfasser oftmals auf künstlichem Wege den Leser durch schwierige Betrachtungen hindurchleiten, welche ermüden und die Aufmerksamkeit von den Hauptpunkten ablenken.

Auch dieser Umstand ist gewiss nicht zum mindesten mit die Ursache gewesen, dass Carnot's Arbeiten zu seiner Zeit in den maassgebenden Kreisen wenig Beachtung gefunden haben.

Im Jahre 1834 gab Benoît Pierre Emile Clapeyron[1]) in

[1]) B. P. E. Clapeyron, geb. 26. Januar 1799 in Paris, studirte auf der École Polytechnique und auf der École des Mines und folgte bereits 1820 gemeinsam mit

23. Hefte des: „Journal de l'École Polytechnique" unter dem Titel: „Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur" eine Darstellung der Carnot'schen Betrachtungsweise in analytischer Form und bediente sich dabei der durch Watt's Diagramm begründeten Methode der graphischen Darstellung der von Carnot erfundenen Kreisprocesse, welche noch jetzt allgemeine Verwendung findet und späterhin zumal von Macquorne Rankine weiter ausgebildet worden ist. Aber auch dieser Abhandlung, welche nunmehr den Inhalt der Carnot'schen Betrachtungen in der allgemein üblichen Form, in der Sprache der Wissenschaft zur Darstellung brachte, gelang es anfänglich nicht, die Theilnahme weiter Kreise für den wichtigen wissenschaftlichen Fortschritt zu gewinnen, welchen die Carnot'sche Arbeit repräsentirte.

Neun Jahre später (1843) wurde eine Uebersetzung der Clapeyron'schen Arbeit im 59. Bande von Poggendorff's Annalen abgedruckt und dadurch aufs Neue das allgemeine Interesse auf die hervorragende Arbeit gelenkt. — Späterhin (1847) wurde die Arbeit auch in England bekannt und gewürdigt.

Man muss Clapeyron direct als den Begründer der noch heute in der mechanischen Wärmetheorie üblichen Schreibweise und Nomenclatur betrachten. Er spricht zuerst von umkehrbaren Kreisprocessen, bei ihm zuerst erscheint die Zustandsgleichung der Gase in der Form:

$$\frac{p \cdot v}{267 + t} = R,$$

wobei p den Druck, v das specifische Volumen, t die Temperatur des Gases und R eine für das Gas charakteristische Constante ist.

Bei ihm zuerst findet man für das Differential einer Wärmemenge die Entwickelung

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial v} \cdot dv + \frac{\partial Q}{\partial p} \cdot dp$$

unter Verwendung von genau denselben Buchstaben, deren wir uns noch heute bedienen.

Er zuerst gebrauchte für die Darstellung des maximalen Wirkungsgrades eines unendlich kleinen, umkehrbaren Kreisprocesses die Form $\frac{dt}{C}$, worin C eine stets positive, lediglich von der Temperatur abhängige Function, die sogenannte Carnot'sche Function ist. Später hat auch William Thomson noch lange mit dieser Carnot'schen Function

---

Lamé einem Rufe nach Petersburg. Hier war er als Professor und praktischer Ingenieur bis zum Jahre 1830 thätig. Nach Frankreich zurückgekehrt, widmete er sich zunächst dem Staatsdienste und wurde Ingenieur en chef des mines und Oberst im Wegebaucorps. Zuletzt war Clapeyron bis zu seinem Tode berathender Ingenieur der Nord-Eisenbahngesellschaft. Schon im Jahre 1858 wurde er als Nachfolger Cauchy's Mitglied der Pariser Akademie und starb 1864 in Paris. Auch auf dem Gebiete der Elasticitäts- und Festigkeitslehre hat er mehrere werthvolle Abhandlungen veröffentlicht.

operirt, während Clausius gleich im Anfange seiner Untersuchungen[1] auf diesem Gebiete durch Betrachtung eines idealen Gases und Zuhülfenahme des ersten Hauptsatzes nachwies, dass die Carnot'sche Function einfach die vom absoluten Nullpunkte aus gezählte Temperatur, dividirt durch das mechanische Aequivalent der Wärme, ist.

Die analytischen Entwickelungen Clapeyron's unterscheiden sich äusserlich von den später von Clausius gegebenen besonders dadurch, dass ersterer meistentheils p und v als unabhängige Veränderliche wählte, letzterer dagegen wenigstens im Anfange vorzugsweise v und t.

Durch Anwendung der Carnot'schen Betrachtungsweise auf Dämpfe gelangte Clapeyron bereits zu der nach ihm benannten Gleichung:

$$r = C\,(s - \sigma) \cdot \frac{dp}{dt},$$

welche sofort die Form der früher von uns (Bd. I, V, B, 13, S. 614) mitgetheilten wichtigen Gleichung:

$$r = \frac{1}{J} \cdot T \cdot (s - \sigma) \cdot \frac{df}{dT}$$

annimmt, wenn man für die Carnot'sche Function C ihren vorhin mitgetheilten Werth einsetzt.

Ebenso gelangt Clapeyron späterhin zu der allgemeinen Gleichung:

$$dQ = -\,dp \cdot C \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p\,=\,const}$$

und drückt deren Inhalt durch den Satz aus: Erhöht man, während die Temperatur constant bleibt, den Druck um einen kleinen Betrag dp, so werden Wärmemengen entwickelt, welche dem Ausdehnungscoëfficienten der Substanz proportional sind.

Es ist diese Gleichung, wie man leicht erkennt, identisch mit der, welche W. Thomson späterhin auf etwas anderem Wege entwickelt hat, und die man jetzt zumeist die Thomson'sche nennt. Wir haben früher (Bd. I, V, A, 5, S. 481) diese Gleichung in der Form:

$$C = \frac{T\,.\,\alpha'}{J\,.\,c_p\,.\,\varrho_0} \cdot \pi$$

mitgetheilt. Bekanntlich hat sich zumal Joule eingehend mit der experimentellen Verification derselben beschäftigt, indem er die Wärmeentwickelung bei plötzlichen Compressionen von Flüssigkeiten und Dehnungen fester Körper beobachtete. Auch den Werth der Carnot'schen Function hat Clapeyron aus den für Dämpfe gewonnenen Gleichungen zu ermitteln gesucht. Die damals bekannten experimentellen Unterlagen waren jedoch noch nicht genau genug, um den wahren Charakter derselben erkennen zu lassen. Auch stützte sich Clapeyron noch immer auf

[1] Vergl. Clausius, Ueber die bewegende Kraft der Wärme etc. 1850.

die fehlerhafte Annahme, dass, wenn irgend eine Substanz einem Kreisprocesse unterworfen wird, lediglich der Wärmefall, d. h. die Verwandlung einer Wärmemenge von höherer Temperatur in eine solche von niedrigerer Temperatur die Ursache der Arbeitsentwickelung oder des Arbeitsverbrauches sei. Schon damals wäre die mechanische Wärmetheorie, für welche Clapeyron die analytische Grundlage gegeben hat, geschaffen gewesen, wenn er nicht den Grundirrthum der Carnot'schen Entwickelungen beibehalten hätte, dass die Wärme eine Substanz und daher hinsichtlich ihrer Menge unveränderlich sei [1]).

Die Clapeyron'sche Arbeit ist unzweifelhaft die Anregung für die ersten Untersuchungen sowohl von Clausius als auch von Will. Thomson gewesen; beide sind freilich wesentlich über ihren Vorgänger hinausgegangen, weil sie von Anfang an auf den von Mayer und Joule gewonnenen Gedanken fussten, dass die Wärme eine Kräfteform sei, und dass sich dieselbe nach festen Aequivalentverhältnissen in Arbeit umsetze. Dadurch gewann erst bei diesen der von Carnot eigentlich nur in genialem Vorausblick vermuthete, nicht aber streng abgeleitete Satz sofort die Bedeutung eines Axiomes, und die von ihnen abgeleiteten Resultate erhielten die volle Sicherheit.

Obgleich Clapeyron nicht principiell Neues zu den von Carnot entwickelten Gedanken hinzugefügt hat, so ist er für die Geschichte der mechanischen Wärmetheorie doch dadurch von Bedeutung, dass er die algebraische Symbolik und geometrische Veranschaulichungsweise, also gewissermaassen die Sprache dieser Wissenschaft geschaffen hat, in welcher sich die Wahrheiten derselben in einfacher Weise ausdrücken lassen.

8. Séguin, Colding, Holtzmann.

Wenn auf Grund der gesammelten Erfahrungen und Erkenntnisse der Zeitpunkt heranrückt, in welchem die Wissenschaft reif wird, auf eine höhere Stufe der Vollkommenheit erhoben zu werden, von welcher aus eine grössere Zahl von Thatsachen unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammengefasst werden können, so tritt gewöhnlich dieser Fortschritt nicht plötzlich ein, sondern man bemerkt, dass an verschiedenen Stellen wiederholt, anfänglich schüchtern und dann mit immer wachsender Energie, Versuche gemacht werden, diese höhere Stufe der Einsicht zu erklimmen, bis dann endlich, veranlasst durch die überraschenden Erfolge, welche solche erringen, die bereits den höheren Stand-

[1]) Die erste Berichtigung des Carnot'schen Kreisprocesses scheint im Jahre 1849 von James Thomson gegeben worden zu sein, in seiner Abhandlung: Theoretical considerations on the effect of pressure in lowering the freezing point of water. Trans. of the Roy. Soc. of Edingburgh (1849). Vol. XVI, p. 575.

punkt einnehmen, die Gesammtheit zögernd sich entschliesst, den Bahnbrechern zu folgen.

Aehnlich verhält es sich auch mit dem Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit und dem Principe von der Erhaltung der Energie.

Noch vor Mayer hat z. B. R. Séguin in einem merkwürdigen Werke mehr nationalökonomischen Inhaltes über Eisenbahnwesen[1]) schon im Jahre 1839 Ideen über die Arbeitsleistung von Dampfmaschinen mitgetheilt, aus welchen man für das mechanische Aequivalent der Wärme einen Betrag von ungefähr 650 Meterkilogrammen berechnen kann. Seine Art zu schliessen ist jedoch nicht einwurfsfrei[2]), der nach ihm für das Arbeitsäquivalent der Wärme sich ergebende Werth ist erheblich zu gross, aber der Gedanke von der Existenz eines quantitativen Verhältnisses zwischen Arbeit und Wärme kann bei ihm schon nachgewiesen werden. Der Grundgedanke der Entwickelung Séguin's ist der, dass ein Körper, wenn er sich ausdehnt, kälter wird, Wärme verliert, und dass die verlorene Wärme das Aequivalent der während der Ausdehnung verrichteten Arbeit sei.

Séguin gab sich viel Mühe zu ergründen, ob die Wärmemenge, welche mit dem Dampfe einer Dampfmaschine den Kessel verlasse, vollständig im Condensator wieder erscheine. Es gelang ihm in Folge der unzureichenden Hilfsmittel und Versuchsmethoden nicht, zu einem sicheren Resultate zu gelangen, und er fand nur, dass, wenn die Dampfmaschine Arbeit leistete, z. B. eine Anzahl Spindeln drehte, der Unterschied zwischen der dem Kessel entnommenen und der im Condensator wieder gewonnenen Wärmemenge grösser sei, als wenn der Dampf ohne Arbeit zu leisten durch die Maschine gehe. Ohne Zweifel ist somit Séguin auf dem richtigen Wege gewesen, ohne jedoch auf diesem Wege ein brauchbares Ziel zu erreichen.

Einen wesentlichen Schritt weiter hatte schon der dänische Ingenieur Colding gethan. Derselbe legte im Jahre 1843 der Akademie in Kopenhagen eine Abhandlung vor, betitelt: „Nogle Saetninger om Kraefterne" (Sätze über die Kräfte), in welchen er das Gesetz von der Erhaltung der Energie ziemlich deutlich ausspricht und auch einen aus ziemlich rohen Reibungsversuchen abgeleiteten näherungsweisen Werth für das Arbeitsäquivalent der Wärme (350 Meterkilogramm) mittheilt.

In seiner Abhandlung geht Colding von wesentlich metaphysischen Betrachtungen aus und gelangt dadurch zu dem Gedanken, dass die Kraft unvergänglich und unsterblich sei, und dass, wo auch immer eine Kraft bei Verrichtung einer mechanischen, chemischen oder sonstigen Arbeit zu verschwinden scheint, sie bloss eine Umformung erfährt und in einer neuen Form wieder auftritt, in welcher sie aber von derselben Grösse ist, die sie zuvor als wirksame Kraft hatte. Colding

---

[1]) Séguin, Études sur l'influence des chemins de fer. Paris 1839.

[2]) Vergl. Bd. 1, S. 133. Ueber eine fehlerhafte Beweisführung Séguin's.

hat später seine Prioritätsrechte geltend zu machen gesucht und dabei behauptet, er habe schon früher als Robert Mayer, nämlich im Jahre 1840, diese Gedanken concipirt gehabt, er sei durch „das d'Alambert'sche Princip von den wirksamen und verlorenen Kräften" auf dieselben geführt worden; aber er habe Bedenken getragen, seine Vorstellungen bekannt zu geben, ohne eine experimentelle Bestätigung derselben hinzufügen zu können.

Da nach allgemeinem Gebrauche der Termin der Veröffentlichung über die Priorität entscheidet, kann Colding nicht mehr beanspruchen, als neben und nach Mayer als selbständiger Entdecker des Principes von der Erhaltung der Kraft und des Arbeitsäquivalentes der Wärme genannt zu werden.

Uebrigens ist bei Colding weder die durchsichtige Klarheit der Begriffe wie bei Mayer zu finden, noch hat derselbe, wie dies Mayer doch in seinen späteren Abhandlungen in so umfänglicher Weise gethan hat, gezeigt, dass er die universelle Bedeutung des Principes begriffen und zur Erweiterung unserer Erkenntnisse zu verwenden gewusst habe.

Colding hat später behauptet, er habe sich gemeinsam mit Oerstedt zu derselben Zeit wie Joule auch mit Versuchen über die Erwärmungen bei Compression von Flüssigkeiten beschäftigt, veröffentlicht scheint er jedoch dieselben nicht zu haben. Es wird wohl Niemandem beifallen, auf Grund dieser Behauptung ihm Prioritätsrechte hinsichtlich dieser wichtigen Frage neben Joule einzuräumen [1]).

Als einer der ersten, welche die Form der Carnot'schen Temperaturfunction in der Hauptsache richtig erkannt und kurze Zeit nach R. Mayer eine näherungsweise Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents gegeben haben, ist Holtzmann zu nennen.

Derselbe veröffentlichte im Jahre 1845 ein Schriftchen, betitelt: „Ueber die Wärme und Elasticität der Gase und Dämpfe", von welchem im übernächsten Jahre ein Auszug in Poggendorff's Annalen [2]) erschienen ist. Holtzmann weist zunächst darauf hin, dass die von Clapeyron für Gase abgeleiteten Resultate nur insoweit richtig sind, als das Gay-Lussac'sche und Mariotte'sche Gesetz gültig bleiben.

Hierauf zeigt er, dass unter der Annahme, das Verhältniss der specifischen Wärme sei unabhängig von der Temperatur, die Form der von

[1]) Besonders Tait hat die Bedeutung der Colding'schen Schrift sehr überschätzt, um dadurch Mayer's Verdienste im Vergleich zu denen Joule's zu verkleinern. Ebenso hat er die Bedeutung Carnot's und Thomson's unbillig betont, um dadurch den hervorragenden Antheil, welchen Clausius an der Begründung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie hat, als etwas ganz Untergeordnetes erscheinen zu lassen. Man vergleiche, um ein Bild von dieser tendenziös einseitigen, unhistorischen Darstellungsweise der Geschichte der mechanischen Wärmetheorie zu erhalten: Tait, Sketch of Thermodynamics. London 1868. S. 17 und Tait, Vorlesungen über einige neuere Fortschritte der Physik. Deutsch von Wertheim, Vorrede S. VIII, und S. 38 u. s. f., besonders auch S. 50.

[2]) Pogg. Ann. Ergänzungsband II, S. 183 bis 191.

Clapeyron eingeführten, unbekannten Temperaturfunction sich bestimmen lasse. Er beweist zwar nicht, dass der reciproke Werth dieser Function die durch das mechanische Aequivalent der Wärme dividirte absolute Temperatur sei, aber er zeigt, dass diese unbekannte Function die Form

$$\frac{A}{a + b.t}$$

habe, worin A das mechanische Aequivalent, a und b constante Zahlen und t die Temperatur ist.

Er bestimmte auf dieselbe Weise, wie schon vor ihm R. Mayer, aus dem Verhältnisse der specifischen Wärme eines Gases nach der von uns früher (Bd. I, III, A 2, S. 235) mitgetheilten Formel:

$$J = \frac{\alpha . p_0 . v_0}{c_p - c_v}$$

den Werth des Arbeitsäquivalentes der Wärme und fand, weil ihm ein genauerer Werth für α zur Verfügung stand als seiner Zeit Mayer, für das mechanische Wärmeäquivalent 374 Meterkilogramm, einen der Wahrheit etwas näher kommenden Werth. Charakteristisch ist jedenfalls, das er zuerst die Gestalt der Carnot'schen Function unter der Voraussetzung bestimmt hat, dass Wärme nach einem fest bestimmten Aequivalentverhältnisse in Arbeit und umgekehrt umgesetzt werden könne.

C. Die moderne Periode der mechanischen Wärmetheorie.

1. James Prescott Joule.

Wenn die Koryphäen der mechanischen Wärmetheorie genannt werden, wird alle Zeit der Name Joule's als einer der hervorragendsten aufgeführt werden. Derselbe hat durch die Sorgsamkeit und Gewissenhaftigkeit, mit welcher er seine Messungen angestellt hat, und durch den Scharfsinn, mit welchem er die besten Versuchsanordnungen aufzufinden wusste, zahlreiche leuchtende Beispiele streng wissenschaftlicher experimenteller Forschung gegeben. Die Sicherheit, mit welcher er es verstand, die Ergebnisse seiner Beobachtungen zu interpretiren, hat ihn zur Entdeckung einer Anzahl wichtiger Gesetze geführt, welche die zuverlässige Grundlage für die weitere Entwickelung der exacten Naturwissenschaft und für die Auffindung zahlreicher technischer Anwendungen geworden ist. Doppelt anzuerkennen aber sind solche Leistungen, da

Joule nicht eigentlich Gelehrter von Beruf, sondern Besitzer einer grösseren Bierbrauerei ist und sich nur aus Liebe zur Wissenschaft mit der Physik beschäftigt.

Joule ist am 24. December 1818 bei Manchester geboren und beschäftigte sich schon als junger Mann mit physikalischen Problemen. Anfänglich wendete er sein Interesse der Benutzung der elektrischen und magnetischen Kräfte für die Leistung mechanischer Arbeit zu und veröffentlichte die Resultate seiner Beobachtungen in einer Reihe von Aufsätzen, welche in Sturgeon's: „Annals of Electricity“ erschienen sind. Er gelangte dadurch zu der Ueberzeugung, dass zwischen der im Schliessungsbogen einer Batterie erzeugten Wärmemenge und der Menge des in den Elementen verbrauchten Zinks eine bestimmte Beziehung bestehen müsse. Die hierauf bezüglichen Messungen führten ihn auf das nach ihm benannte Gesetz, dass die Wärmemenge, welche in einem vom elektrischen Strome durchflossenen Leiter entwickelt wird, proportional dem Producte aus dem Quadrate der Stromstärke und dem Widerstande des Leiters sei, und dass die Stromintensität mit dem Zinkverbrauch in der Batterie sich in gleichem Verhältnisse ändere.

Die Entdeckung der Inductionserscheinungen durch Faraday veranlasste ihn der Frage näher zu treten, welche mechanische Arbeit aufgewendet werden müsse, um auf dem Wege der Induction in einem Leiter von bekanntem Widerstande einen Strom von vorgeschriebener Stärke zu erzeugen. Er bestimmte die zum Treiben einer kleinen elektrischen Maschine erforderliche Arbeit, liess die erzeugte elektrische Energie sich direct in Wärme umsetzen und maass die so erzeugte Wärmemenge. Er veröffentlichte die Ergebnisse dieser interessanten Untersuchung am 21. August 1843 in einem Vortrage, den er vor der mathematisch-physikalischen Section der British Association bei einer Versammlung in Cork hielt [1]). Er giebt in dieser Arbeit für das mechanische Wärmeäquivalent die Zahl 460 Meterkilogramm an und theilt in einer Nachschrift mit, er habe schon vorher diese wichtige Zahl dadurch zu bestimmen gesucht, dass er die Wärmemenge, welche entsteht, wenn man Wasser durch enge Röhren presst und gleichzeitig die dazu erforderliche Arbeit gemessen habe. Auf diese Weise haben sich 438 Meterkilogramm ergeben.

Während dieser Untersuchungen war Joule darauf aufmerksam geworden, dass es ganz gleichgültig sei, ob Arbeit direct in Wärme oder erst in Elektricität und dann in Wärme umgesetzt werde, und er wendete sich daher nunmehr der genauen experimentellen Bestimmung des Arbeitsäquivalentes der Wärme und der Untersuchung zu, ob der Process, durch den Arbeit in Wärme verwandelt wird, von Einfluss auf die Grösse des mechanischen Wärmeäquivalentes sei. Er erledigte diese Frage, so-

[1]) Die Abhandlung wurde abgedruckt in Philos. Mag. 3. Ser., Bd. 23, S. 263, 347 und 435 u. s. f. (1843). Die deutsche Uebersetzung findet sich in: Joule, Das mechanische Wärmeäquivalent, deutsch von Spengel, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1872, S. 1 bis 40.

weit sie einer experimentellen Beantwortung fähig ist, vollständig durch seine berühmten Reibungsversuche, welche wir im ersten Bande dieses Buches (II, A, S. 186 ff.) ausführlich beschrieben und besprochen haben. Diese Reibungsversuche hat Joule mit immer zunehmender Genauigkeit bis in die neueste Zeit fortgesetzt, und danach hält er jetzt 423,7 Kilogrammmeter für den zuverlässigsten Werth dieser wichtigen Constante, mit einem wahrscheinlichen Fehler von höchstens ± 0,5 Kilogrammmeter.

Allem Anscheine nach ist Joule auch schon ziemlich früh auf Grund seiner experimentellen Forschungen zu Vorstellungen geführt worden, welche dem Principe von der Erhaltung der Energie ziemlich nahe stehen, obgleich er erst später als Mayer, nämlich im Jahre 1845, diesen Ideen öffentlich einen deutlichen Ausdruck gegeben hat. In der Abhandlung: „Ueber Temperaturveränderungen durch Verdünnung und Verdichtung der Luft“ [1]) weist Joule zunächst die von Carnot und Clapeyron vertretene Ansicht als unrichtig zurück, dass bei den Kreisprocessen einer Wärmemaschine alle von einem heissen Körper abgegebene Wärme vollständig wieder an den kalten Körper übertragen werde, wenn die Maschine Arbeit leistet und fährt dann mit einem Satze fort, welchen man für eine Formulirung des Principes von der Erhaltung der Energie ansprechen kann: „Da ich der Ansicht bin, dass nur der Schöpfer die Macht zu zerstören besitzt, so stimme ich mit Rojet und Faraday darin überein, dass jede Theorie, welche in ihren Consequenzen zur Vernichtung von Kraft gelangt, nothwendig falsch ist. Die Grundsätze, welche ich in dieser Abhandlung entwickelt habe, sind frei von dieser Schwierigkeit. Aus ihnen können wir schliessen, dass der Dampf, während er sich im Cylinder ausdehnt, eine Wärmemenge verliert, welche genau der auf den Kolben übertragenen Kraft proportional ist, und dass bei der Verdichtung des Dampfes die so in Kraft umgesetzte Wärme nicht wieder frei wird.“

Ausser den oben erwähnten classischen Versuchsreihen, welche den Zweck hatten, den numerischen Werth des mechanischen Aequivalentes der Wärme festzustellen, hat Joule eine grosse Menge von Versuchen angestellt, durch welche er dargethan hat, dass die innere Arbeit, welche bei Zustandsänderungen von Gasen stattfindet, verhältnissmässig sehr klein ist und man daher aus den bei Compressionen oder Ausdehnungen eines Gases entwickelten oder absorbirten Wärmemengen sehr angenähert richtige Schlüsse auf die Grösse des Wärmeäquivalentes ziehen könne.

Wir haben über den Inhalt dieser Untersuchungen bereits früher umfänglich berichtet (vergl. Bd. I, III, A, 4, S. 238 ff.). Späterhin hat sich alsdann Joule gemeinsam mit W. Thomson auch mit denjenigen Eigenthümlichkeiten beschäftigt, welche vorzugsweise mit den Abweichun-

---

[1]) Philos. Mag. 3. Ser. (1845), Bd. 23, S. 263, 347, 435 und in der Spengel'schen Sammlung: Joule, Das mechanische Wärmeäquivalent, S. 75.

gen der wirklichen Gase vom Zustande eines idealen Gases zusammenhängen und dadurch zum ersten Male ein Urtheil über die bei Zustandsänderungen eines Gases auftretenden Aenderungen der inneren Energie ermöglicht (vergl. Bd. I, III, B, 8, S. 254 ff.).

Alle Arbeiten, welche Joule veröffentlicht hat, zeigen das Bestreben, auf dem Wege des gewissenhaften Experimentes der Natur ihre Geheimnisse zu entlocken; was die Geschicklichkeit in der Anordnung der Versuche und die Zuverlässigkeit hinsichtlich ihrer Durchführung und der Auslegung der Resultate anbetrifft, ist Joule unzweifelhaft als einer der ersten Meister aller Zeiten zu nennen. Seine geringe Neigung zu kühnen Speculationen hat ihn vielleicht verhindert, von Anfang an die volle Tragweite der Ideen zu erkennen, welche ihn geleitet haben; die gewissenhafte und gewissermaassen nüchterne Art seiner Forschung aber hat von Anfang an allseitiges Vertrauen eingeflösst und ihn zu Ergebnissen geführt, auf welchen mit Sicherheit weiter gebaut werden kann.

Seine Untersuchungen vor Allem sind es gewesen, eben weil sie von Anfang an exact und leicht controllirbar waren, welche der modernen Anschauung von der Wärme zum entscheidenden Siege verholfen haben. Nichts überzeugt eben rascher und vollkommener als ein Resultat, welches auf dem Wege sorgsamer Experimente gewonnen worden ist.

2. Die Entdeckung des zweiten Hauptsatzes durch Clausius und die Prioritätsansprüche von Rankine und W. Thomson.

Im Jahre 1849 veröffentlichte W. Thomson eine Abhandlung unter dem Titel: „An account of Carnot's theory of the motive power of heat; with numerical results deduced from Regnault's experiments on steam [1])“, in welcher er seine Landsleute auf die eigenthümliche Betrachtungsweise Carnot's aufmerksam machte. Er weist auch bei dieser Gelegenheit auf den Widerspruch hin, welcher zwischen der Carnot'schen Annahme von der Unveränderlichkeit der im Kreisprocesse wirksamen Wärme und den damals bereits in England allgemein bekannten Resultaten der Joule'schen Experimente bestand, nach welchen Arbeit nach einem festen Aequivalentverhältnisse in Wärme umsetzbar sei. Er sagt z. B. [2]): „Es möchte scheinen, dass die Schwierigkeit ganz vermieden werden könne, wenn man Carnot's Fundamental-Axiom verliesse, eine Ansicht, welche besonders von Herrn Joule vertreten wird.“ Thomson konnte sich damals jedoch noch nicht entschliessen, die irrige Grundlage der Carnot'schen Entwickelung aufzugeben, denn er fährt weiterhin fort: „Wenn wir dieses jedoch thun, so begegnen wir unzähligen anderen

[1]) Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh, Bd. 16, S. 541.
[2]) A. a. O. S. 545.

Schwierigkeiten, welche ohne fernere experimentelle Untersuchung und einen vollständigen Neubau der Wärmetheorie von Grund aus unüberwindlich sind."

Zu jener Zeit war aber Clausius bereits damit beschäftigt, diesen Neubau der Wärmetheorie aufzurichten. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen theilte er im Februar des Jahres 1850 der Berliner Akademie mit und veröffentlichte dieselben in der grundlegenden Abhandlung: „Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen", im April desselben Jahres [1]).

Diese Arbeit formulirt zunächst den ersten Hauptsatz und entwickelt hierauf eine Reihe von Gleichungen für Gase und Dämpfe unter Benutzung der analytischen Methoden und Formeln, welche bereits von Carnot und Clapeyron gegeben waren. Clausius leitet dabei die schon früher von jenen Männern gefundenen Sätze über Gase und Dämpfe aus der richtigen Beziehung zwischen Arbeit und Wärme zum ersten Male ab. Weiterhin theilt er die Carnot'sche Theorie mit und zeigt, dass es genüge, von dem Satze auszugehen, dass Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehe, um den ersten Theil des Carnot'schen Satzes beibehalten zu können und denselben mit dem Principe von der Aequivalenz von Arbeit und Wärme in Einklang zu bringen. Er sagt darüber [2]): „Demnach scheint es gerechtfertigt zu sein, den ersten und eigentlich wesentlichen Theil der Carnot'schen Annahme beizubehalten, und als zweiten Grundsatz neben dem früher aufgestellten (dem Mayer-Joule'schen) anzuwenden." Clausius leitet hierauf die von Clapeyron gegebenen Ausdrücke für Dämpfe, wie sich dieselben aus dem Carnot'schen Satze ergeben, ab, wobei er auf den Grundirrthum der Clapeyron'schen Behandlungsweise aufmerksam macht. Er verwendet anfänglich ebenfalls die von Clapeyron eingeführte unbekannte Temperaturfunction, entwickelt aber unmittelbar darauf deren wirklichen Werth. Damit aber ist das, was wir jetzt den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie nennen, thatsächlich formulirt. Es ist späterhin, zumal von englischen Physikern [3]), der Versuch gemacht worden, Clausius die Priorität in der Aufstellung des zweiten Hauptsatzes zu bestreiten und dieselbe Thomson, resp. Rankine zu vindiciren.

Von Seiten einzelner französischer Schriftsteller aber ist man bemüht gewesen, die Sache so darzustellen, als ob eigentlich Carnot bereits den zweiten Hauptsatz vollständig richtig gefunden gehabt habe und das, was Clausius hinzugebracht, nur unwesentlich sei.

Der Wahrheit gemäss aber liegt die Sache folgendermaassen.

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 368 und S. 500.

[2]) Clausius, Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, Bd. 1, S. 51. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1864.

[3]) Besonders von Tait.

Zu der nämlichen Zeit (Februar 1850), zu welcher Clausius seine epochemachende Abhandlung bekannt machte, las Rankine vor der Edinburger Royal Society eine sehr werthvolle Abhandlung: On the mechanical action of heat, especially in gases and vapours [1]). Rankine führt darin die bereits früher von ihm begründete Annahme durch, dass das Wesen der Wärme in einer wirbelnden Bewegung der Molecüle bestehe. Er gelangt dadurch mehrfach zu den nämlichen Schlüssen, auf welche Clausius in dem ersten Theile seiner vorher erwähnten Abhandlung durch den ersten Hauptsatz geführt worden war.

Der Vorzug der Ableitungsweise des deutschen Gelehrten liegt hier augenfällig darin, dass er irgend welche Voraussetzungen über das Wesen der Wärme nicht macht.

In dieser Arbeit erwähnt jedoch Rankine den zweiten Hauptsatz noch nicht. In einer später veröffentlichten Arbeit [2]) jedoch macht er darauf aufmerksam, dass dieses Princip aus Gleichungen hergeleitet werden könne, welche in dem ersten Abschnitte seiner früheren Abhandlung mitgetheilt sind. Zwar theilt nunmehr Rankine eine selbständige Beweisführung für den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie mit, aber dieser Beweis ist weder an sich einwurfsfrei, noch steht er mit den sonstigen Anschauungen dieses Gelehrten in Einklang [3]).

Auf alle Fälle aber giebt Rankine selbst zu [4]), dass er anfänglich, als ihm der zweite Hauptsatz in der Clausius'schen Formulirung bekannt geworden sei, Zweifel gehegt habe, die ihm erst später von W. Thomson widerlegt worden seien.

Daraus geht doch unzweifelhaft hervor, dass man Rankine nicht die Priorität vor Clausius zuschreiben kann.

Im März des Jahres 1851 erschien nunmehr auch eine zweite Abhandlung von W. Thomson, betitelt: On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from Joule's aequivalent and Regnault's experiments on steam [5]), in welcher eine von der Clausius'schen abweichende selbständige Ableitung des zweiten Hauptsatzes gegeben ist. Er stützt sich dabei auf ein mehr mechanisches Axiom (vergl. S. 915) und giebt der Entwickelung einen allgemeinen, vom Aggregatzustande unabhängigen Charakter. Er macht bei dieser Gelegenheit [6]) Einwendungen gegen einzelne auf das Verhalten gesättigter Dämpfe bezügliche Annahmen von Clausius, woraus auch für diesen Fall zur

---

[1]) Edinb. Transact., Bd. 20, S. 147 (1851) u. später (1854) in Phil. Mag., 4. Ser., Bd. 7, S. 1, 111 und 172.

[2]) Rankine, On the power and oeconomy of single acting steame engine. Edinb. Transact., Bd. 20, S. 205 und Phil. Mag., 4. Ser., Bd. 7, S. 249.

[3]) Vergl. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1876, Bd. 1, S. 369 u. s. f.

[4]) Rankine, Phil. Mag., 4. Ser., Bd. 7, S. 250.

[5]) Edinb. Transact., Bd. 20, S. 261 und Phil. Mag., 4. Ser., Bd. 4, S. 8, 105 und S. 168.

[6]) A. a. O., S. 277.

Genüge erhellt, dass ihm keine Priorität vor Clausius gebührt. — Auch hat übrigens, wenigstens damals, Thomson dies vollständig anerkannt. So sagt Thomson z. B. [1]): Die gesammte Theorie der bewegenden Kraft der Wärme gründet sich auf jene beiden Sätze, welche beziehentlich von Joule und von Carnot und Clausius herrühren."

Nachdem Thomson den von ihm gegebenen Beweis des zweiten Hauptsatzes mitgetheilt hat, fährt er fort [2]): „Es ist nicht mit dem Wunsche, eine Priorität zu reclamiren, dass ich diese Darlegung gebe. da das Verdienst, den Satz zuerst auf richtige Principien gegründet zu haben, vollständig Clausius gebührt, welcher seinen Beweis desselben im Monat Mai des vorigen Jahres im zweiten Theile seines Aufsatzes über die bewegende Kraft der Wärme veröffentlichte."

Als man später in England das Bedürfniss fühlte, trotz dieses klaren Standes der Dinge an den Clausius'schen Prioritätsrechten zu mäkeln, wendete man sich vorzugsweise gegen den Satz, auf welchen Clausius seine Entwickelung des zweiten Hauptsatzes gegründet hatte.

Alle diese Einwürfe sind jedoch als unhaltbar widerlegt worden. und noch heute hält man die von Clausius gegebene Ableitung für genau ebenso zulässig, als die von Thomson herrührende. Den hervorragenden Verdiensten des letzteren an dem Ausbau der mechanischen Wärmetheorie werden wir jedoch im Weiteren noch eine eingehende Würdigung angedeihen lassen.

In den vorher angezogenen Abhandlungen von Clausius [3]) und Rankine [4]) findet sich auch zum ersten Male der Satz dargelegt, dass gesättigter Wasserdampf, welcher comprimirt wird, ohne dass eine Wärmezufuhr oder Abführung stattfindet, überhitzt wird, und dass bei einer Expansion desselben ohne gleichzeitige Wärmezufuhr von aussen ein Theil des Dampfes sich als Flüssigkeit niederschlägt.

Ueberhaupt findet sich eine grössere Anzahl von Sätzen und Voraussagen, welche zuerst aus den Principien der mechanischen Wärmetheorie hergeleitet worden waren und erst später experimentell bestätigt worden sind, nahezu gleichzeitig bei Clausius und Rankine, so z. B. die Behauptung, dass der damals allgemein als gültig angenommene Werth der specifischen Wärme der Luft bei constantem Drucke ($c_p = 0{,}267$) falsch sein müsse [5]). Rankine schloss sogar aus den Joule'schen Versuchen über das mechanische Aequivalent der Wärme, dass diese Grösse c_p nur gleich 0,24 sein könne [6]). . In den im Jahre 1853 veröffentlichten genauen Zahlen Regnault's findet man alsdann den noch heute für richtig an-

[1]) Edinb. Transact., Bd. 20, S. 264, Phil. Mag., Bd. 4, S. 11.

[2]) Edinb. Transact., Bd. 20, S. 261, Phil. Mag., Bd. 4, S. 14.

[3]) Poggend. Ann., Bd. 79 (1850).

[4]) Edinb. Transact., Bd. 20, S. 147 (1851).

[5]) Clausius, Abhandlungen, Bd. 1 (Ausg. von 1864), S. 75, Publication vom Februar 1850.

[6]) Rankine, Transact. of the Edinb. Roy. Soc., Bd. 20, S. 191. Publicirt am 1. December 1850.

genommenen Werth 0,2375. Auch in diesen Fällen aber gebührt Clausius insofern der Vorzug, als er seine Resultate nicht aus einer bestreitbaren Hypothese über die Art der Molecularbewegung, welche die Ursache der Wärme sein sollte, herleitete, wie dies bei Rankine der Fall ist.

Man muss somit Clausius das Verdienst zusprechen, dass er den von Carnot in seinem Hauptinhalte bereits angedeuteten zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie zuerst in diejenige Form gebracht hat, in welcher dieser Satz noch heute allgemeine Gültigkeit hat und eine der wichtigsten Grundlagen der neueren Wärmelehre geworden ist. Der von ihm gegebene Beweis dieses Satzes beruht auf einem Axiom, gegen dessen Richtigkeit bis jetzt beachtliche Einwürfe nicht erhoben worden sind. Alle scheinbaren Widerlegungen oder Ausnahmen von diesem Grundsatze, welche vielfach vorgebracht wurden, sind stets als auf Missverständnissen beruhend zurückgewiesen worden.

Trotz mannigfacher Versuche, den zweiten Hauptsatz aus allgemeinen mechanischen Principien herzuleiten[1]) (vgl. Bd. I, Abschn. IV, S. 424 u. ff.), ist das Ergebniss dieser Bemühungen doch nicht sonderlich erfolgreich gewesen. Eine Verallgemeinerung des Grundgedankens des zweiten Hauptsatzes hinsichtlich seiner Anwendung auf andere Formen der Energie, als die Wärme, ist zwar wiederholt versucht, aber noch nicht in überzeugender Weise fruchtbringend durchgeführt worden[2]).

Einen wesentlichen Fortschritt in der Anwendbarkeit dieses Satzes hat jedoch ebenfalls zuerst Clausius bewirkt durch Einführung einer neuen thermodynamischen Function $\frac{Q}{T}$, welcher er den Namen Verwandlungswerth oder Aequivalenzwerth der Verwandlung beilegte; später wählte er für die nämliche Grösse den Ausdruck Entropie. Er zeigte, dass in einem umkehrbaren Kreisprocesse der Gesammtwerth aller Verwandlungen gleich Null sei; in nicht umkehrbaren Processen aber ist die algebraische Summe der vorkommenden Verwandlungen immer positiv. Als positiv aber bezeichnet Clausius z. B. die Verwandlung von Wärme höherer Temperatur in solche von niedrigerer Temperatur, den Uebergang von Arbeit in Wärme etc.

---

[1]) Man sehe auch die neueren derartigen Versuche von Boltzmann, Ber. d. Wien. Akademie, Bd. 88, S. 861.

[2]) Beachtlich sind jedenfalls die von v. Helmholtz und dessen Schülern und von Braun herrührenden Untersuchungen über die bei electrischen Vorgängen in Elementen und Zersetzungszellen verbrauchten Mengen Energie der chemischen Affinität und der erzeugten electromotorischen Kraft, zumal aber die neueren Untersuchungen von v. Helmholtz über monocyklische Systeme, auf welche wir in Cap. 6 dieses Abschnittes zurückkommen.

3. Macquorne Rankine.

Wir haben im Vorhergehenden bereits erwähnt, dass Rankine[1]) mehrfach selbständig und ganz unabhängig durch seine Betrachtungen zu den wichtigsten Entdeckungen auf dem Gebiete der mechanischen Wärmetheorie geführt worden war. — Bei seinen Betrachtungen ging er von der Annahme sogenannter Molecularwirbel aus. Er setzte voraus, die wirbelnde Materie umgebe wie eine Art von Atmosphäre dichtere Kerne und lässt dabei unentschieden, ob man sich unter diesen Kernen kleine Körperchen besonderer Art, oder nur Condensationsproducte der wirbelnden Substanz selbst, oder aber lediglich Attractionscentren vorstellen wolle. Strahlende Energie, also Wärme- und Lichtstrahlen, bestehe in der Fortpflanzung einer schwingenden Bewegung der Kerne durch Kräfte, welche diese auf einander ausüben. Unter Wärmemenge eines Körpers dachte er sich die Energie der in ihm enthaltenen Wirbelatome, die absolute Temperatur eines Körpers sollte der Quotient dieser Energie und eines für jede Substanz charakteristischen Coefficienten sein. Bei einem vollkommenen Gase ändere sich dessen elastischer Druck lediglich mit der Centrifugalkraft dieser Molecularwirbel; daraus ergiebt sich alsdann sofort aus bekannten mechanischen Sätzen, dass der Druck proportional der Energie der Wirbelatome und umgekehrt proportional dem Raume sein müsse, welcher von diesen Wirbeln erfüllt ist. In anderen Substanzen als den vollkommenen Gasen werde die Elasticität jedoch noch durch anziehende oder Cohäsionskräfte beeinflusst. Ist die Abweichung vom Zustande vollkommener Gase, wie bei wirklichen Gasen und Dämpfen, nur gering, so lässt sich die Wirkung solcher anziehender Kräfte näherungsweise durch Reihen darstellen, welche nach reciproken Werthen der absoluten Temperatur fortschreiten. Auf verschiedene Dämpfe hat er dieses Verfahren mit ziemlichem Erfolge angewendet[2]).

Fühlbare Wärme war ihm Energie, welche dazu gedient hat, die Geschwindigkeit der wirbelnden Bewegung zu erhöhen, latente Wärme die Arbeit, welche geleistet wird, wenn die Ausdehnung der Wirbel vergrössert oder verringert werden muss, weil die Volumina und Gestalten der von den Wirbeln erfüllten Räume sich ändern.

---

[1]) William John Macquorne Rankine wurde am 5. Juli 1820 in Edinburgh geboren und machte daselbst auch seine Studien. Er war längere Zeit hindurch Professor der Ingenieurwissenschaften und Mechanik in Glasgow. Ausser den in diesem Buche erwähnten zahlreichen Arbeiten über mechanische Wärmetheorie veröffentlichte er noch: „Manual of civil engineering“, welches elf Auflagen erlebte, ferner: „Useful rules and tables“, „Ship-building“ und „Manual of machinery and millwork“. Er starb am 24. December 1872.

[2]) Vergl. Rankine, Elasticity of vapours. Edinb. Philos. Journ. July 1849; siehe auch dieses Buch Bd. I, Abschn. V, A., S. 546.

Die Kraft, durch welche ein Theilchen in seiner Wirbelbahn erhalten wird, ist immer gleich der Centrifugalkraft desselben, aber entgegengesetzt gerichtet; deshalb ist die Arbeit, welche bei Veränderungen der Wirbelbahnen geleistet wird, der Centrifugalkraft, somit der Energie, d. h. der absoluten Temperatur proportional. Will man diese Arbeitsgrösse oder latente Wärme berechnen, welche bei einer gegebenen Aenderung der nämlichen Ausdehnung aufzuwenden ist, so muss die absolute Temperatur mit einer entsprechenden Aenderung einer Function der Dimensionen und der Elasticität des Körpers multiplicirt werden. — Diese Function, deren Variation mit der absoluten Temperatur multiplicirt werden muss, ist somit eine Art latenter Wärme, welche einer gegebenen Dimensionsänderung bei dieser Temperatur unter den entsprechenden Umständen zugehört (vergl. Bd I, Abschn. V, A., S. 472 etc.).

Rankine bezeichnete diese Grösse anfänglich[1]) nur durch ein Symbol, später[2]) nannte er sie Wärmepotential, und schliesslich[3]) fügte er noch ein auf die Temperaturänderung bezügliches Glied hinzu und nannte dieselbe Grösse: „Thermodynamische Function“, eine Bezeichnung, welche noch heute gelegentlich zur Anwendung kommt. Rankine brachte ferner auch wieder die Ausdrücke actuelle und potentielle Energie in Aufnahme, nachdem vor ihm bereits Young dem Worte Energie allgemeine Geltung verschafft hatte.

Von besonderer Bedeutung aber sind die Verdienste, welche sich Rankine dadurch erworben hat, dass er die eigenthümlichen Methoden der mechanischen Wärmetheorie auf verschiedenartige Probleme der Technik anwendete. Er ist der Erste gewesen, welcher die Lehre von den verschiedenen Wärmemaschinen von diesem Gesichtspunkte aus behandelte[4]) und dieselbe späterhin einheitlich in einem geschlossenen Werke zusammengefasst hat; es ist dies Rankine's Buch: „A Manual of the Steam-Engine and other Prime Movers“ 1859, welches mehrere Auflagen erlebt hat und noch heute als ein classisches Werk von Theoretikern und Praktikern hoch geschätzt wird.

4. William Thomson.

Wir wenden uns nun zu William Thomson[5]), dessen Name jederzeit als einer der ersten unter den Koryphäen der mechanischen Wärme-

[1]) Edinb. Transact., Bd. 26, S. 147.

[2]) Ebendas. S. 569.

[3]) Philos. Transact. of the Roy. Soc. of London. Jahrg. 1854, S. 120.

[4]) Rankine, On the geometrical representation of the expansive action of heat and the theory of thermodynamic engines. Philos. Transact. of Lond. 1854.

[5]) Sir William Thomson ist 1824 in Belfast geboren. Sein Vater war damals Lehrer daselbst und wurde später als Professor der Mathematik an die Universität Glasgow berufen. Schon während seiner Studienzeit in Cambridge verrieth William

theorie neben und in gleicher Linie mit Mayer, Joule, Carnot und Clausius genannt werden wird.

Wir erwähnten bereits, dass derselbe zuerst, freilich ohne die Irrthümer derselben zu corrigiren, auf die Bedeutung der Arbeiten von Carnot und Clapeyron hingewiesen hat. Selbständig, wenn auch etwas später als Clausius, hat er den zweiten Hauptsatz richtig aus den von Carnot gegebenen Grundlagen entwickelt und auf einem etwas anderen Wege als jener bewiesen. Zuerst hat er eine Anzahl Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie in einer sehr allgemeinen Form entwickelt und die rein physikalische Interpretation derselben gegeben.

Schon im Jahre 1849 hatte James Thomson, der Bruder des Genannten, durch Anwendung von Carnot's Kreisprocess (resp. aus Clapeyron's Gleichungen) auf den Gefrierprocess des Wassers unter Zuhilfenahme des Satzes von der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile geschlossen, dass der Gefrierpunkt des Wassers vom Drucke abhängig sein müsse[1]. William Thomson[2] bestätigte dieses theoretische Ergebniss durch den berühmten Versuch mit dem Oersted'schen Piezometer, welcher früher (Bd. I, Abschn. V, D., S. 658) von uns ausführlich beschrieben worden ist. Thomson behandelte in seiner originellen Weise den Fall, dass Mischungen einer Substanz im festen und flüssigen Zustande gegeben sind, allgemeiner und zeigte, dass bei solchen Substanzen, deren Volumen beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand vergrössert wird, die Schmelztemperatur sinkt, bei solchen hingegen steigt, welche im festen Zustande dichter sind, als im flüssigen. Ebenso formte er die Clapeyron'sche Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen dem Ausdehnungscoefficienten und der Temperaturänderung bei einer adiabatischen Volumenänderung darstellt, derart

---

Thomson ganz ungewöhnliche Anlagen und wurde, nachdem er 1845 seine Examina mit Auszeichnung abgelegt hatte, schon im folgenden Jahre zum Professor der Physik in Glasgow ernannt. Unmittelbar darauf übernahm er die Redaction des „Cambridge and Dublin mathematical Journal" und veröffentlichte darin im Jahre 1848 die berühmte Abhandlung: „On the distribution of electricity on special conductors", in welcher er die nach ihm benannte Methode zur Bestimmung der Electricitätsvertheilung auf sich gegenseitig influenzirenden Leitern entwickelte. Auf seine epochemachende Betheiligung an der Schöpfung der mechanischen Wärmetheorie und dem Ausbau der angrenzenden Gebiete der Electricitätslehre wird oben im Texte ausführlich hingewiesen werden. Wegen seiner hervorragenden Verdienste um die Legung des ersten transatlantischen Kabels wurde er 1866 von der Königin von England in den Ritterstand erhoben. Seine zahlreichen Entdeckungen und Erfindungen und seine Werke: „Mathematical theory of elasticity" und vor Allem sein unter Mitwirkung von Tait herausgegebenes Hauptwerk: Elements of natural philosophy (deutsch von Helmholtz und Wertheim. 2 Bde., 1871 bis 1874, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn) sichern ihm die Unsterblichkeit seines Ruhmes.

[1]) James Thomson, Theoretical considerations on the effect of pressure in lowering the freezing point of water. Transact. of the Roy. Soc. of Edinb., Bd. 16 (1849), S. 5 u. S. 575.

[2]) William Thomson, Experiments on the effect of pressure in lowering the freezing point of water. Phil. Mag. (1850) 3. Ser., Bd. 37, S. 123.

um, dass der physikalische Sinn derselben sofort erkennbar war. Joule hat bald darauf diese theoretische Vorhersage experimentell durch jene Versuche bestätigt, welche wir Bd. I, Abschn. V, A., S. 517 ausführlich beschrieben haben [1]).

Eine andere nicht minder interessante Consequenz der mechanischen Wärmetheorie hat Thomson unter dem Namen der Zerstreuung der Energie entwickelt [2]). Es ist dies eine andere Form jenes Satzes von den Verwandlungswerthen, welchen wir bereits bei Clausius (S. 929) erwähnt haben. Die Form der Darstellung ist bei beiden wesentlich verschieden, jedoch gebührt auf diesem Gebiete W. Thomson die Priorität. Thomson wies darauf hin, dass durch Wärmeleitung und Strahlung immer freiwillig eine Zerstreuung, niemals aber eine Concentration der Wärme stattfinde, und dass bei Erzeugung von Wärme durch Arbeit immer eine grössere Wärmemenge von höherer Temperatur in solche von niederer Temperatur verwandelt werde. Bei allen nicht umkehrbaren Kreisprocessen finde immer eine Zerstreuung von Energie statt, und in Wirklichkeit sind doch nahezu alle in der Natur vorkommenden Vorgänge nicht streng umkehrbar.

Bei solchen Processen ist es unmöglich den ursprünglichen Zustand ohne Hinzunahme neuer Energiemengen wieder herzustellen. Die universellen Consequenzen, welche späterhin sowohl von Thomson als auch von Clausius, von jedem in der ihm eigenthümlichen Ausdrucksweise, gezogen worden sind, nach welchen das Weltall mit Rücksicht auf diese in der Natur gültige Gesetzmässigkeit einem allmählichen Gleichgewichtszustande entgegengeht, in welchem alle Bewegungs- und Lebenserscheinungen erloschen sein werden, weil alle anderen Energieformen so weit als möglich in Wärme von gleicher Temperatur verwandelt sind, greifen so weit in das Gebiet der Metaphysik ein, dass sie nicht ohne Weiteres als bindende Ergebnisse streng naturwissenschaftlicher Methodik angenommen zu werden brauchen.

In der berühmten Abhandlung: „Mechanical Theory of Electrolysis“ [3]), gab Thomson in Verfolg der Ideen, welche wir bereits bei Joule gefunden haben, zuerst eine theoretische Auseinandersetzung über den Zusammenhang zwischen electromotorischer Kraft und chemischer Affinität. Er wies bei dieser Gelegenheit zuerst darauf hin, dass zur Einleitung eines electrolytischen Processes eine höhere, mindestens gleiche Potentialdifferenz nöthig sei, als dem einzuleitenden Zersetzungsprocesse entspricht. Thomson zuerst lehrte die scheinbar disparaten Qualitäten der electromotorischen Kraft und chemischen Affinität quantitativ in einander um-

---

1) Minder bekannt scheint zu sein, dass v. Helmholtz bereits im Jahre 1847 in seiner berühmten Abhandlung: Die Erhaltung der Kraft, S. 35, das wesentliche Ergebniss der späteren Joule'schen Versuche aus der Clapeyron'schen Gleichung vorhergesagt hatte.

2) W. Thomson, On an universal tendency in nature to the dissipation of mechanical energy, Phil. Mag. 1852, Bd. 2.

3) W. Thomson, Philos. Mag. 1851.

rechnen. Erst in neuester Zeit, insbesondere durch die Arbeiten von v. Helmholtz und seinen Schülern ist gezeigt worden, dass die einfache, von Thomson damals dem Stande der Erfahrung entsprechend entwickelte Theorie wegen der Einwirkung gleichzeitiger secundärer Processe noch mancherlei Abänderungen bedurfte.

Von nicht geringerer Bedeutung war jene Experimentalarbeit, welche Thomson mit Joule gemeinsam unternahm, um den Betrag der inneren Arbeit bei Gasen und Dämpfen (vergl. Bd. I, Abschn. III, C., S. 255), wie dieselben in der Natur wirklich vorkommen, zu bestimmen. Hervorzuheben sind ferner Thomson's Verdienste um Neuformulirung und strenge Durchbildung der Dynamik und seine zahlreichen geradezu epochemachenden Arbeiten auf dem Gebiete der Potentialtheorie. Er zuerst wies auf die Wichtigkeit der ganz in Vergessenheit gerathenen Arbeiten von Green auf dem Gebiete der Potentialtheorie hin, und es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass er das sogenannte Dirichlet'sche Princip selbständig und etwas früher gefunden hat (1848) als Dirichlet, nach dem es jetzt allgemein benannt wird.

Auch hinsichtlich der Ausbildung und Klärung der unseren theoretischen Speculationen vielfach zu Grunde liegenden Hypothese einer atomistischen Zusammensetzung der Materie hat William Thomson Wesentliches beigetragen. Späterhin hat er, ausgehend von Faraday's Entdeckung der electromagnetischen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, die wesentlichen Fundamente zu der sogenannten electromagnetischen Theorie des Lichtes geliefert, welche späterhin vorzugsweise von Maxwell[1]) in eine Form gebracht worden ist, in der sie im Stande ist, nicht nur die optischen und magnetisch-electrischen Erscheinungen zu verknüpfen, sondern auch den eigenartigen Erscheinungen auf jedem der beiden Gebiete vollständig Rechnung zu tragen. Thomson wies zuerst darauf hin, dass die Energie eines electrischen Stromes sowohl von der Form der Leiter und den in der Nähe derselben befindlichen Medien, als von der Beschaffenheit, Länge und Dicke des vom Strome durchflossenen Drahtes abhängig ist.

Er zeigte, dass man sich die electromagnetischen Fernewirkungen durch rotatorische Bewegungen erklären könne, welche in der Nachbarschaft eines Stromleiters um die sogenannten magnetischen Kraftlinien herum stattfinden.

Thomson betrachtet somit das Medium, welches Magnete und Electricitätsleiter umgiebt, als den Sitz rotatorischer Bewegungen von grosser Energie, welche durch ihre Centrifugalkraft die magnetischen und electrischen Anziehungen veranlassen. Indem Thomson diesem bewegten Medium eine gewisse Masse und somit auch Trägheit zuschreibt, hat er unter Anwendung der Lagrange'schen dynamischen Gleichun-

[1]) On Faraday's lines of force, Cambr. Phil. Transact. 1857; ferner: On physical lines of force, Phil. Mag. 1862, II, Dynamical theory of the electromagnetic field, Phil. Transact. 1865.

gen die bekannten Gesetze der Inductions- und Anziehungserscheinungen zwischen Strömen aus seiner Annahme solcher Wirbel abgeleitet. Auch auf dem Gebiete der Thermoelectricität hat Thomson[1]) durch experimentelle und theoretische Untersuchungen unter Zuhülfenahme der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie auf einen eigenthümlichen Vorgang aufmerksam gemacht, welchen er „Wärmetransport durch den Strom" nennt, und welcher in Deutschland zumeist als das Thomson'sche Phänomen bezeichnet wird.

Auch durch die Anwendung der Methode der mechanischen Wärmetheorie auf kosmologische Probleme hat W. Thomson sehr wesentliche Fortschritte herbeigeführt. Er beschäftigte sich zunächst mit der Waterston'schen Hypothese der Erhaltung der Sonnenwärme durch Meteoritenfälle auf die Sonnenoberfläche und suchte unter Zuhülfenahme der ihm bekannten Daten über Sonnenstrahlung, Ausstrahlung der Erde und Wärmeleitung vom Erdinneren einen Zeitpunkt für den Beginn der jetzigen Vertheilung der Massen in unserem Sonnensysteme und des derzeitigen Zustandes unserer Erdoberfläche aufzufinden. Er zuerst wies auf die Bedeutung der Wärmeerzeugung durch Contraction der Sonnenmasse hin, eine Theorie, die bekanntlich (vergl. dieses Buch, Bd. II, Abschn. IV, B., S. 824) weiterhin besonders von v. Helmholtz durchgeführt worden ist. Gelegentlich derartiger Untersuchungen wies Thomson darauf hin, dass die landläufige Meinung, das Erdinnere müsse in der Hauptsache noch feuerflüssig sein, sowohl aus rein dynamischen als auch aus physikalischen Gründen höchst unwahrscheinlich sei. Er zeigte vielmehr, dass die durchschnittliche Starrheit der Erdmasse bereits zwischen der des Stahles und der des Glases stehe. Von rein physikalischem Standpunkte aus wies er mit Recht darauf hin, dass die Geologen bisher ganz übersehen hatten, dass die Gesteine ausnahmslos zu denjenigen Substanzen gehören, deren Schmelzpunkt durch Druck erhöht wird, weil dieselben bei gleicher Temperatur im festen Zustande wesentlich dichter sind als im flüssigen. Die Zunahme der Temperatur nach dem Erdinneren kann somit nicht als entscheidender Grund dafür angerufen werden, dass sich im Erdinneren noch Alles im flüssigen Zustande befinde.

Auf die übrigen grossen Verdienste Thomson's um die Wissenschaft, welche er sich durch Erfindung einer grossen Anzahl wichtiger Instrumente, wir erinnern nur an das Quadrantelectrometer, um die Theorie und Praxis des Telegraphenwesens, insbesondere die submarine Telegraphie erworben hat, brauchen wir an dieser Stelle nicht hinzuweisen, ebenso wenig auf den wesentlichen Fortschritt, den er dadurch eingeleitet hat, dass er die Einführung absoluter Maasseinheiten und die Beachtung der Dimensionen der physikalischen Grössen, d. h. des Zusammenhanges physikalischer Grössen mit den absoluten Einheiten, hauptsächlich veranlasst und durchgeführt hat.

[1]) Philos. Transact. Jahrg. 1855. Vergl. dieses Buch, Bd. II, Abschn. III, F.

Das Angeführte wird genügen, um den Ausspruch zu rechtfertigen, dass W. Thomson einer der grössten schöpferischen Geister unserer Zeit ist, dem alle Nationen bedingungslose Anerkennung und Dank zollen können.

5. Rudolph Clausius[1]).

Nachdem wir im Vorhergehenden die Prioritätsfrage hinsichtlich der Entdeckung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie erörtert und auch Rankine's und Thomson's Verdiensten die gerechte Anerkennung haben zu Theil werden lassen, dürfte es wohl eine Pflicht der geschichtlichen Gerechtigkeit sein, auch die weiteren Arbeiten von Clausius anzuführen und in kurzen Worten zu charakterisiren, durch welche derselben er die mechanische Wärmetheorie begründet und deren Entwickelung in hervorragender Weise gefördert hat.

Clausius wendete sich, nachdem er die theoretischen Grundlagen und den mathematischen Apparat auf Grund der neuen Anschauungen von der Wärme in seiner Abhandlung: „Ueber die bewegende Kraft der Wärme etc.“, festgestellt hatte, dazu, die Frage zu erörtern, welche Abänderungen die Lehre von den Dampfmaschinen[2]) erfahren müsse. Jedenfalls war ihm diese Frage durch seine damalige Thätigkeit an dem Polytechnicum oftmals nahe gelegt worden. Pambour, dessen Theorie der Dampfmaschine damals ausschliesslich allgemeine Gültigkeit hatte, war von der Annahme Watt's ausgegangen, dass gesättigter Dampf bei einer adiabatischen Aenderung eines Volumens gesättigt bleibe. Gerade über diesen Punkt aber hatten die Untersuchungen von Clausius und Rankine zu ganz abweichenden Resultaten geführt. Einige Formeln, zu welchen Clausius gelangt war, hatte zwar schon etwas vor ihm Rankine[3]) gefunden, jedoch waren die Ableitungen von Clausius

[1]) Rudolph Clausius ist am 2. Januar 1822 zu Köslin in Pommern geboren. Er studirte in den Jahren 1840 bis 1844 in Berlin und war nach rühmlichst bestandenem Examen hierauf einige Jahre hindurch als Lehrer an dem Werder'schen Gymnasium in Berlin thätig. Im Jahre 1850 wurde er zum Lehrer der Physik an der Königl. Artillerie- und Ingenieurschule ernannt. Unmittelbar darauf habilitirte er sich auch als Privatdocent an der Universität. Bei Neubegründung des eidgenössischen Polytechnicums in Zürich wurde er dorthin als Professor der Physik, sowohl für diese Hochschule, als für die Universität berufen. Hier war es vorzugsweise, wo er die Grundlagen der heutigen mechanischen Wärmetheorie schuf. Nach zwölfjähriger Wirksamkeit in dieser Doppelstellung folgte er einem ehrenvollen Rufe an die Universität Würzburg; im Jahre 1869 endlich vertauschte Clausius diesen Lehrstuhl mit der Professur der Physik an der Universität Bonn, woselbst er noch heute in segensreichster Weise als Forscher und Lehrer thätig ist.

[2]) Clausius, Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine, Pogg. Ann. (1856), S. 441 u. 513.

[3]) Rankine, On the geometrical representation of the expansive action of heat and the theory of thermodynamic engines. Philos. Transact. of the Roy. Soc. of London 1854.

strenger, da dieser auf das vom Dampfe mitgeführte flüssige Wasser Rücksicht nahm, was jener unterlassen hatte.

Die für das Maximum der Arbeit W einer beliebigen Wärmemaschine gültige Gleichung:

$$W = \frac{Q_1}{J} \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_1}$$

(wo Q_1 die von der Arbeitssubstanz bei der Temperatur T_1 des heisseren Körpers aufgenommene Wärme, T_0 die Temperatur des abkühlenden Körpers und J das mechanische Aequivalent der Wärme bedeutet) war allerdings schon früher (1851) von W. Thomson und Rankine abgeleitet worden.

Ferner beschäftigte sich Clausius mit Erweiterungen des zweiten Hauptsatzes, insbesondere mit der Anwendung desselben auf die bei Zustandsänderungen auftretende innere Arbeit [1]), indem er eine neue Grösse, die Disgregation, einführte, welche ein Maass für die Zertheilung des Körpers abgiebt, also lediglich von der Anordnung der Bestandtheile des Körpers abhängig ist. Er wies hier zuerst darauf hin, dass auch die rein chemischen Vorgänge einer Behandlung vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie aus zugänglich seien. Im Anschluss hieran zeigte er, dass es möglich sein müsse, die auf die Volumeneinheit bezogene specifische Wärme eines zusammengesetzten Gases zu berechnen, wenn die Wärmecapacität der einfachen Gase und die bei der Verbindung eintretende Volumenänderung bekannt sind. Die von W. Thomson zuerst aufgestellte Lehre von der Zerstreuung der Energie hatte Rankine veranlasst, eine Hypothese aufzustellen, nach welcher es möglich erschien, dass es auch Vorgänge geben könne, wie z. B. die Concentrirung der Wärmestrahlung durch Reflexion und Brechung, durch welche eine Wiederherstellung der entarteten Energie, also eine Erhebung von Wärme niederer Temperatur zu solcher höherer Temperatur, ohne Zerstreuung weiterer Energiemengen möglich sei. In einer äusserst lichtvollen Entwickelung [2]) zeigte Clausius, dass diese Annahme, welche einen Widerspruch gegen den Grundsatz enthielt, auf welchem der Clausius'sche Beweis des zweiten Hauptsatzes ruhte, irrig sei. Er wies nach, dass es nie möglich sei, durch Concentration von Wärme und Lichtstrahlen die Temperatur des Körpers, welcher anfänglich niedere Temperatur besass, über die Temperatur des Körpers zu erheben, welcher anfänglich der wärmere gewesen war.

Weiterhin hat Clausius die ganz allgemeinen Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie für die verschiedenen speciellen Voraussetzungen umgestaltet, in welchen dieselben bei Lösung bestimmter Aufgaben zur Anwendung kommen. Für den gesammten Verwandlungs-

---

[1]) R. Clausius, Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit. Pogg. Ann. Bd. 116 (1862), S. 73.

[2]) Clausius, Ueber die Concentration von Wärme- und Lichtstrahlen und die Grenzen ihrer Wirkung. Pogg. Ann. Bd. 121 (1864), S. 1.

inhalt, also die Summe aus dem Verwandlungswerthe des Wärmeinhaltes eines Körpers und dem Verwandlungswerthe der in der Anordnung der Körpertheile enthaltenen potentiellen Energie, welchen Clausius Disgregation nennt, führt derselbe den Namen Entropie ein. Er stellt am Schlusse dieser Betrachtungen die Sätze auf: die Energie der Welt ist constant, die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

Vom Beginne seiner Untersuchungen über die mechanische Wärmetheorie an hatte sich Clausius mit der Anwendung der in der vorstehend erwähnten Abhandlung gewonnenen Gleichungen und Methoden auf die Electricitätslehre beschäftigt. Die ersten derartigen Arbeiten datirten schon vom Jahre 1852 [1]), die erste ist den Erwärmungen des Leiterkreises durch Batterieentladungen, die zweite [2]) der Erwärmung durch einen stationären galvanischen Strom gewidmet. — Unmittelbar darauf (1853) behandelte er auch die thermoelectrischen Erscheinungen und zeigte [3]), dass das Peltier'sche Phänomen eine einfache Consequenz der Anwendung des ersten und zweiten Hauptsatzes sei und eine thermoelectrische Kette genau wie eine andere Wärmemaschine behandelt werden könne. Auf das nämliche Resultat war v. Helmholtz [4]) auf wesentlich anderem Wege allerdings schon vor Clausius in seiner Schrift: Ueber die Erhaltung der Kraft und W. Thomson bei einer Untersuchung gekommen, welche nur lückenhaft im Jahre 1851 [5]) veröffentlicht worden war.

Durch seine Untersuchungen auf electrischem Gebiete ist später Clausius dazu geführt worden, ein neues electrodynamisches Grundgesetz aufzustellen, welches nicht nur alle experimentell gewonnenen Resultate auf diesem Gebiete zu erklären gestattet, sondern auch deshalb von besonderer Bedeutung ist, weil es, obgleich in ihm Kräfte vorkommen, die von der Geschwindigkeit und den Beschleunigungen und nicht blos von den Entfernungen abhängen, doch mit dem Satze von der Erhaltung der Energie in Uebereinstimmung ist [6]).

Zu diesem neuen Gesetze gelangte Clausius durch folgende Erwägungen. Das Weber'sche electrodynamische Grundgesetz giebt für das Potential V, welches zwei bewegte Electricitätstheilchen e' und e''

---

[1]) Clausius, Ueber das mechanische Aequivalent einer electrischen Entladung und die dabei stattfindende Erwärmung des Leitungsdrahtes. Pogg. Ann., Juli 1852, Bd. 86, S. 337.

[2]) Ueber die bei einem stationären electrischen Strome in dem Leiter gethane Arbeit und erzeugte Wärme, November 1852. Pogg. Ann., Bd. 87, S. 415.

[3]) Clausius, Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die thermoelectrischen Erscheinungen. November 1853. Pogg. Ann., Bd. 90, S. 513.

[4]) v. Helmholtz, Die Erhaltung der Kraft. Berlin, Reimer, 1847. S. 59. Auch in v. Helmholtz, Wissenschaftliche Abhandlungen. Leipzig, Barth, 1882. Bd. I, S. 57.

[5]) W. Thomson, Proceed. of the Roy. Soc. of Edinb. 1851.

[6]) Vergl. dieses Buch, Bd. I, Vorbegriffe, S. 152. Das dort Mitgetheilte bezieht sich nur auf den Satz von der lebendigen Kraft, während der Satz von der Erhaltung der Energie viel allgemeiner ist und auch für nach ganz anderen Gesetzen wirkende Kräfte bestehen bleibt. Vergleiche darüber Weyrauch, Das Princip von der Erhaltung der Energie seit Robert Mayer, Leipzig, Teubner, 1885, S. 31.

auf einander ausüben, die sich im Abstande r von einander befinden, den Ausdruck:

$$V = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{e' . e''}{r} \cdot \left(\frac{dr}{dt}\right)^2.$$

Die Folgerungen aus der Formel stimmen jedoch nur unter der Annahme mit der Erfahrung überein, dass jeder galvanische Strom aus zwei gleichen, aber entgegengesetzt gerichteten Strömen von positiver und negativer Electricität besteht. Dieser Annahme aber widerstrebt der Umstand, dass es äusserst schwierig ist, sich hiervon eine anschauliche Vorstellung zu machen, und die Thatsache, dass die beiden Electricitätsarten verschiedene Eigenschaften haben. Nimmt man jedoch an, dass bei dem electrischen Strome die beiden Electricitäten sich mit ungleicher Geschwindigkeit bewegen, oder nur eine einzige Electricitätsart vorhanden ist und bewegt wird, so führt das Weber'sche Gesetz auf die mit der Erfahrung nicht übereinstimmende Folgerung, dass ein in einem ruhenden geschlossenen Leiter fliessender electrischer Strom auf jede ausserhalb des Leiters befindliche ruhende Electricitätsmenge eine bewegende Kraft ausüben müsse.

Clausius hat sich in Folge dessen veranlasst gesehen, ein neues Grundgesetz für die gegenseitige Einwirkung bewegter Electricitätsmengen aufzusuchen, welches von jeder Annahme über die wechselseitige Bewegung der beiden Electricitätsarten im Strome unabhängig ist.

Nach dem Clausius'schen Grundgesetze ist das Potential V zweier bewegter Electricitätstheilchen auf einander:

$$V = k \cdot \frac{e' . e''}{r} \cdot v' . v'' . \cos \varepsilon,$$

wobei v' und v'' die Geschwindigkeiten von e' und e'' und ε den Winkel zwischen diesen Bewegungsrichtungen bedeutet. Die Constante steht zu der des Weber'schen Gesetzes in dem Verhältniss, dass:

$$k = \frac{2}{c^2}$$

ist.

Bezeichnet man die rechtwinkligen Coordinaten von e' mit x', y', z' und die von e'' analog mit x'', y'', z'', so kann man in obiger Formel den Factor $v' . v'' . \cos \varepsilon$ auch durch den gleichwerthigen Ausdruck:

$$v' . v'' . \cos \varepsilon = \left(\frac{dx'}{dt} \cdot \frac{dx''}{dt} + \frac{dy'}{dt} \cdot \frac{dy''}{dt} + \frac{dz'}{dt} \cdot \frac{dz''}{dt}\right)$$

ersetzen.

Aus dieser für das Potential zweier bewegter Electricitätsmengen erhaltenen Gleichung kann man die auf irgend eine Richtung bezügliche Componente der electrodynamischen Kraft auf die bekannte Weise erhalten, welche Lagrange in Bezug auf die in allgemeinen Coordinaten ausgedrückte lebendige Kraft angewendet hat. Ist nämlich $P_\nu . e' . e''$ die

betreffende Kraftcomponente in einer beliebigen Richtung v, so erhält man P_v aus folgender Gleichung:

$$P_v = \frac{dV}{dv} - \frac{d}{dt}\left(\frac{dV}{d\frac{dv}{dt}}\right).$$

In Bezug auf die nach der X-Axe der Coordinaten gerichtete Kraftcomponente X erhält man hiernach:

$$X = k \cdot e' \cdot e'' \left[\frac{d\frac{1}{r}}{dx'} \cdot v' \cdot v'' \cdot \cos\varepsilon - \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{r} \cdot \frac{dx''}{dt}\right)\right].$$

Aus dem Ausdrucke für die Kraft, welche zwischen zwei bewegten Electricitätsmengen e' und e'' wirksam ist, hat Clausius alsdann auch für die Kräfte, welche zwei von den Stromintensitäten i' und i'' durchflossene Leiterelemente ds' und ds'' auf einander ausüben, Formeln hergeleitet.

Für die Kraft, welche das Stromelement ds' vom Stromelemente ds'' erfährt, findet er:

$$k . i' . i'' . ds' . ds'' \cdot \left[\frac{d\frac{1}{r}}{dx'} \cdot \cos(s' \cdot s'') - \frac{d\frac{1}{r}}{ds'} \cdot \frac{dx''}{ds''}\right],$$

wobei $(s'.s'')$ der Winkel zwischen den Stromelementen und x', y', z' resp. x'', y'', z'' deren Coordinaten sind.

Formell stimmt dieser Ausdruck mit dem von H. Grassmann im Jahre 1845 gefundenen überein. Die Grassmann'sche Formel bezieht sich jedoch nur auf die zwischen den Leitertheilen wirksamen Kräfte, die ponderomotorischen, wie sie Clausius nennt, während die Clausius'sche Form des electrodynamischen Potentials auch die electromotorischen Kräfte mit bestimmt, welche bei Lagen- und Intensitätsänderungen der Ströme eintreten.

Späterhin hat Clausius auch diese electromotorischen Kräfte und die von den electromotorischen und ponderomotorischen Kräften geleisteten Arbeiten ermittelt. Der grosse Vorzug seiner Entwickelungen liegt darin, dass dieselben von jeder besonderen Annahme über die Geschwindigkeiten, mit welchen sich im Strome die positive und negative Electricität bewegt, ganz unabhängig sind.

Aus den gefundenen Grundlagen hat Clausius endlich zuerst eine wirkliche Theorie der Vorgänge bei dynamoelectrischen Maschinen[1]) gegeben und ebenso eine Theorie der Kraftübertragung[2]) auf electrischem Wege entwickelt.

---

1) Wied. Ann., Bd. 20 (1883), S. 353.
2) Wied. Ann., Bd. 21 (1884), S. 385.

Von besonderer Bedeutung sind ferner die Abhandlungen über die Art der Molecularbewegung, welche wir Wärme nennen. — Obgleich wir schon früher darauf hingewiesen haben, dass verwandte Vorstellungen sich schon ziemlich frühe, z. B. bei den Bernoulli's und späterhin bei Joule und bei Krönig fanden, so sind doch erst die Arbeiten von Clausius der Anstoss und der Grund gewesen, auf welchem sich die moderne kinetische Atomistik entwickelt hat.

Wir übergehen jedoch an dieser Stelle diese Arbeiten, obgleich sie für Würdigung der hohen Verdienste, welche sich Clausius um die mechanische Wärmetheorie erworben hat, sehr hoch anzuschlagen sind, da wir die neueste Geschichte der kinetischen Atomistik besonders behandeln wollen (Abschn. D) und dann Wiederholungen durch nothwendige Hinweise auf den Antheil von Clausius unvermeidlich sein würden.

Zum ersten Male gab Clausius eine Sammlung seiner bis dahin erschienenen Abhandlungen in den Jahren 1864 bis 1867 heraus, unter dem Titel: Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie [1]).

Da das werthvolle Werk bald vergriffen war und als wichtigste Quelle fortwährend neu begehrt wurde, so liess er im Jahre 1876 eine systematisch durchgearbeitete Neubearbeitung unter dem Titel: „Die mechanische Wärmetheorie" folgen [2]). Den zweiten Theil, welcher im Jahre 1879 erschien, widmete er ganz der Electricitätslehre und gab ihm den Titel: „Die mechanische Behandlung der Electricität". In diesem letzten Bande findet man auch die Resultate der vorher kurz skizzirten neuen Electricitätstheorie vollständig niedergelegt. Leider sind jedoch in der neuen Auflage die sämmtlichen Abhandlungen über die Moleculartheorie weggelassen; hoffentlich folgt eine Neubearbeitung derselben recht bald als dritter Band des classischen Werkes.

6. Hermann von Helmholtz.

Nachdem wir bisher der Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie bis zu ihrem jetzigen Stande gefolgt sind, ist es nöthig, auf das so eng mit dieser Disciplin zusammenhängende Princip von der Erhaltung der Kraft zurück zu kommen, und dies nöthigt jetzt, unsere Aufmerksamkeit dem grössten Meister exacter Naturforschung unserer Zeit, nämlich Hermann von Helmholtz [3]) zuzuwenden.

---

[1]) Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn.

[2]) Derselbe Verlag.

[3]) Herm. von Helmholtz wurde am 31. August 1821 als Sohn des Potsdamer Gymnasiallehrers gleichen Namens geboren. In seinem 17. Lebensjahre trat er als Schüler in das militärärztliche Friedrich-Wilhelms-Institut in Berlin ein, um Medicin zu studiren. Im Jahre 1842 hatte er seine Studien beendet und erwarb sich den Doctortitel. Nach kurzer Thätigkeit an der Berliner Charité wurde er 1843 Militärarzt in Potsdam. Nunmehr wendete sich der junge Arzt mit der ihm eigenthümlichen That-

Man kann behaupten, dass das Gesetz von der Erhaltung der Energie, welches gewissermaassen latent bereits seit undenklichen Zeiten vorhanden war, zwar von Robert Mayer zuerst mit voller Klarheit und in vollem Umfange ausgesprochen ist, jedoch erst durch die Helmholtz'sche Abhandlung: „Die Erhaltung der Kraft" für die gesammte Naturwissenschaft fruchtbar gemacht worden ist. Helmholtz trug das wichtige Gesetz zuerst in der in der Wissenschaft üblichen Sprache vor und wendete dasselbe nahezu auf alle Gebiete der Physik und einzelne Theile der Physiologie in durchaus neuer und origineller Weise an.

---

kraft der Vertiefung seiner Kenntnisse auf physikalischem und physiologischem Gebiete zu. Durch einen: „Bericht über die Theorie der physiologischen Wärmeerscheinungen", welchen er im Jahre 1846 für die Fortschritte der Physik anfertigte, war er auf die Arbeiten von Carnot, Clapeyron und Holtzmann aufmerksam geworden, und dadurch veranlasst, versuchte er die damals bekannten Naturvorgänge, die unorganischen sowohl als die organischen, unter einheitlichem Gesichtspunkte nach den Gesetzen naturwissenschaftlichen Denkens zusammenzufassen. Das Ergebniss dieser Studien war die berühmte, für die Entwickelung der Wissenschaft geradezu bahnbrechende Abhandlung: „Ueber die Erhaltung der Kraft", welche er am 23. Juli 1847 in der physikalischen Gesellschaft in Berlin vortrug und bald darauf als Broschüre bei Reimer in Berlin erscheinen liess. Im Herbst des Jahres 1848 kehrte Helmholtz als Lehrer der Anatomie an der Kunstakademie nach Berlin zurück, vertauschte aber schon im folgenden Jahre seine neue Thätigkeit mit der ordentlichen Professur der Physiologie an der Universität Königsberg. Von hier datiren hauptsächlich seine Erfindung des Augenspiegels und zahlreiche weitere epochemachende Arbeiten auf ophtalmologischem Gebiete, welche er später (1856 bis 1866) in dem classischen Werke: „Handbuch der physiologischen Optik" niederlegte. Im Herbste 1855 siedelte Helmholtz an die Bonner Universität und 1858 von da nach Heidelberg über. Inzwischen hatte er, wobei ihm seine gründlichen musikalischen Kenntnisse sehr zu statten kamen, sich auch akustischen Studien zugewendet, deren Frucht, ausser zahlreichen Abhandlungen über die mathematisch-physikalischen Grundlagen dieser Disciplin, das berühmte Werk: „Die Lehre von den Tonempfindungen" war.

In Folge der nahen Beziehungen zu Kirchhoff, Bunsen und Kopp wurde Helmholtz mehr und mehr auf das rein physikalische Gebiet geführt, so dass es Niemand erstaunlich fand, als er sich im Jahre 1871 entschloss, als Nachfolger von Magnus die Professur für Physik an der Berliner Universität zu übernehmen.

Von hier vorzugsweise rühren seine classischen Arbeiten auf erkenntnisstheoretischem Gebiete, seine Abhandlungen über die Electrodynamik, seine Experimentalarbeiten und theoretischen Betrachtungen über die mit der Electricitätslehre zusammenhängenden thermo-chemischen Vorgänge her. — Im Jahre 1883 wurde Helmholtz vom Kaiser von Deutschland geadelt; seine nahen Beziehungen zu den höchsten Kreisen Berlins und die Belastung mit allerhand officiellen Aufträgen haben den unermüdlichen Forscher jedoch nicht gehindert, unentwegt seiner Wissenschaft zu leben, wovon fortwährende neue Publicationen Kenntniss geben.

Eine grosse Zahl begabter Schüler wird in seinem Laboratorium zu trefflichen Physikern herangebildet.

Den grössten Theil seiner streng wissenschaftlichen Arbeiten, so weit sie nicht in den erwähnten geschlossenen Arbeiten enthalten sind, hat v. Helmholtz neuerdings gesammelt erscheinen lassen (Wissenschaftliche Abhandlungen, Barth, Leipzig, 2 Bde. 1882 und 1883). Die zahlreichen Vorträge und Reden, welche sich an das Verständniss weiterer Kreise des wissenschaftlich gebildeten Publicums wenden, sind bereits in wiederholten Auflagen früher unter dem Titel: „Populäre Vorträge", jetzt aber: „Vorträge und Reden" (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1884) herausgegeben worden.

Der hässliche Verdacht, welchen Dühring wiederholt ausgesprochen hat, v. Helmholtz habe nicht selbständig das Gesetz gefunden, sondern er habe die Mayer'schen Arbeiten: „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur (1842)" und: „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel" bei Abfassung seiner Schrift bereits gekannt und absichtlich diese Kenntniss verschwiegen, ist durch nichts begründet. Die Helmholtz'sche Behandlung ist eine durchaus andere, als die Mayer's, die Schlussfolgerungen ruhen bei Helmholtz wesentlich auf mathematischem und exact naturwissenschaftlichem Grunde, bei Mayer hingegen entstammt dieselbe mehr philosophischen Erwägungen, so dass schon die Betrachtung der Arbeiten selbst es überaus unwahrscheinlich erscheinen lässt, es habe ein ursächlicher Zusammenhang irgend welcher Art zwischen den beiderseitigen Publicationen bestanden.

Dazu aber kommt, dass Helmholtz diese erste grössere Arbeit in Potsdam in Verhältnissen schrieb, in welchen ihm nur sehr bescheidene literarische Hülfsmittel zugänglich waren. Dadurch aber, dass die Mayer'schen Veröffentlichungen gar keine Beachtung in wissenschaftlichen Kreisen gefunden hatten, wird es vollständig verständlich, wie es gekommen ist, dass Helmholtz, als er über den nämlichen Gegenstand schrieb, von der Existenz eines Vorgängers auf diesem Gebiete keine Ahnung hatte. Ueberdies hat Helmholtz später in unzweideutiger, bestimmter Weise die Erklärung abgegeben, dass ihm zur Zeit der Abfassung seiner Schrift die Mayer'schen Veröffentlichungen vollständig unbekannt gewesen sind [1]). An sich ist es unter ehrlichen Leuten nicht üblich, an dem Worte eines Mannes zu zweifeln, so lange demselben nicht Mangel an Wahrheitsliebe nachgewiesen worden ist; wie sollte man nun mit Dühring dazu kommen, an Helmholtz's Aufrichtigkeit zu zweifeln, eines Mannes, dessen goldreine Zuverlässigkeit in der Erkenntniss und Mittheilung der Wahrheit in allen seinen Arbeiten wohl selbst seine Gegner nicht zu bestreiten wagen.

Ausserdem aber muss, um dem von Dühring so mit Unrecht Verdächtigten volle Gerechtigkeit wiederfahren zu lassen, hervorgehoben werden, dass gerade Clausius und v. Helmholtz, die von Dühring am heftigsten geschmäht worden sind, wohl die ersten in Deutschland gewesen sind, welche auf die Prioritätsrechte von Mayer hinsichtlich des Satzes von der Erhaltung der Energie und der Entdeckung des Arbeitsäquivalentes der Wärme hingewiesen haben, lange ehe Dühring Veranlassung gefunden hatte, sich mit der Frage zu beschäftigen [2]).

---

[1]) Vergl. v. Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandlungen, Bd. 1, S. 71 und Vorträge und Reden, Bd. 1, S. 61.

[2]) Vergleiche die Vorträge von v. Helmholtz, Ueber die Wechselwirkung der Naturkräfte, 1854. Vorträge und Reden, Bd. 1, S. 38 und Ueber die Erhaltung der Kraft, 1862. Vorträge und Reden, Bd. 1, S. 151. Bezüglich Clausius vergleiche man dessen Abhandlung vom Jahre 1850. Abhandlungen, Bd. 1, S. 19.

Obgleich neuere Untersuchungen gezeigt haben, dass die von v. Helmholtz in seiner „Erhaltung der Kraft" gegebenen Entwickelungen über die Wirkungsweise der Kräfte, welche angenommen werden muss, um die allgemeine Gültigkeit dieses Gesetzes voraussetzen zu dürfen, einiger Einschränkungen bedürfen, so gehen die in dieser Abhandlung gegebenen Entwickelungen doch viel tiefer in die Sache ein als Mayer's Auseinandersetzungen und umfassen eine Menge von Erscheinungen, welche von jenem gar nicht berührt oder nur oberflächlich erwähnt sind.

Erst in Folge des durch v. Helmholtz gegebenen Anstosses hat sich jene vollständige Umwandlung der Art, die Naturerscheinungen zu betrachten, vollzogen, durch welche sich die heutige Naturanschauung von der Betrachtungsweise, welche in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts im Gebrauche war, vollständig unterscheidet.

Es kann nicht unsere Aufgabe sein, an dieser Stelle den ausserordentlichen Verdiensten des grossen Meisters um die übrigen Gebiete der Physik und um die Physiologie eine eingehende Würdigung angedeihen zu lassen. Wir erwähnen nur, dass v. Helmholtz überall, wo er mit eigenen Arbeiten eingetreten ist, Epochemachendes geliefert und vollständig reformatorisch auf die vorhandenen Anschauungen eingewirkt hat. Wir erwähnen in diesem Sinne die Abhandlungen: „Ueber Wirbelbewegungen", welche die Grundlage zu W. Thomson's Hypothese von den Wirbelatomen geworden ist, die Arbeiten über discontinuirliche Bewegungen und Reibungsvorgänge in Flüssigkeiten, ferner die akustischen Untersuchungen über Combinationstöne, Schwingungen von Luftsäulen, die Theorie der Zungenpfeifen, die Entdeckung des Wesens der Klangfarbe und die Theorie der Saitenschwingungen.

Auf electrischem Gebiete hat v. Helmholtz nahezu das ganze Gebiet der Vertheilung und Fernewirkung einer erschöpfenden Umarbeitung unterworfen und eine neue Theorie der Electrodynamik[1]) aufgestellt. Seine Abhandlungen über Galvanismus, insbesondere die Arbeiten: Ueber galvanische Ströme, verursacht durch Concentrationsunterschiede, Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie[2]), ferner über Electrische Grenzschichten[3]), Bewegungsströme[4]), Galvanische Polarisation[5]) stehen mit der mechanischen Wärmetheorie in engem Zusammenhange. In der erstgenannten Abhandlung wird der zweite Hauptsatz mit Erfolg auf umkehrbare Kreisprocesse angewendet, bei welchen ausser Verdampfungserscheinungen auch electrochemische und electromotorische Wirkungen mit in Betracht kommen.

---

[1]) Crelle's Journ., Bd. 55, S. 25 bis 55 (1855). v. Helmholtz, Abhandlungen, S. 107.

[2]) Wied. Ann., Bd. 3, S. 201 bis 216. Abhandlungen, S. 840.

[3]) Wied. Ann., Bd. 7, S. 337 bis 382 (1879).

[4]) Wied. Ann., Bd. 11, S. 737 bis 759 (1880). Abhandlungen, S. 899.

[5]) Pogg. Ann., Bd. 150, S. 483 bis 495 (1873). Abhandlungen, S. 822. Pogg. Ann., Bd. 159, S. 416 bis 420 (1876). Abhandlungen, S. 835.

Die zahlreichen Abhandlungen über: Physikalische und physiologische Optik, physiologische Akustik, Erkenntnisstheorie und Physiologie übergehen wir ganz, da dieselben mit dem von uns behandelten Gebiete in keiner Beziehung stehen.

In neuester Zeit hat jedoch v. Helmholtz wiederum sich besonders dem Gebiete der mechanischen Wärmetheorie zugewendet. Es ist dies geschehen durch die Abhandlungen: „Die Thermodynamik chemischer Vorgänge“ [1]). In denselben wird der zweite Hauptsatz auf die chemischen Processe angewendet und zwar nicht nur auf die mit demselben verknüpften Wärmeerscheinungen, sondern auch auf die damit zusammenhängenden Aenderungen der Dichte und des Aggregatzustandes bei Auflösungsvorgängen. Es wird auf die bekannte Thatsache hingewiesen, dass es chemische Processe giebt, welche ohne Aufwand äusserer Triebkraft fortschreiten, während gleichzeitig Kälte erzeugt wird [2]). Diese Erscheinungen nöthigen bei chemischen Vorgängen zu einer Unterscheidung zwischen den Theilen der potentiellen Energie chemischer Verwandtschaft, welche nur einer Verwandlung in Wärme fähig sind und solchen, welche auch in andere Energieformen umgesetzt werden können. Den ersten Theil nennt v. Helmholtz gebundene, den anderen freie Energie. Nur die ersten entscheiden über den Sinn, in welchem ein chemischer Vorgang verläuft. Um dieser nothwendig gewordenen Unterscheidung Rechnung zu tragen, hat v. Helmholtz den Grundgleichungen der Thermodynamik eine neue Form gegeben, welche diesen Umstand berücksichtigt. Er führt zu diesem Zwecke in die Formeln, welche die beiden Hauptsätze repräsentiren, nicht nur ausser der absoluten Temperatur noch einen zweiten Parameter ein, von welchem der Zustand des Systemes abhängt, wie dies bereits Clausius gethan hatte, sondern beliebig viele von der Temperatur und von einander unabhängige Parameter. Alsdann erfordern die Gleichungen nicht mehr zwei von einander abhängige Functionen der Parameter (Energie und Entropie), sondern eine einzige (das Ergal [3]).

Um die Richtigkeit seiner theoretischen Folgerungen messend durch den Versuch zu prüfen, behandelte v. Helmholtz die Aenderungen der Concentration von Lösungen einmal durch Verdunstung, ein anderes Mal durch Electrolyse. Bei beiden Zustandsänderungen hat man es mit genau messbaren, umkehrbaren Arbeitsleistungen zu thun. Die Betrachtung des v. Helmholtz'schen Chlorzink-Calomel-Normalelementes hat eine vollständige Bestätigung seiner theoretischen Resultate ergeben.

---

[1]) Sitzungsber. der Berl. Akademie. Febr. u. Juli 1882. Abhandlungen, Bd. 2, S. 958 bis 992.

[2]) Vergl. B. Rathke, Ueber die Principien der Thermochemie. Abhandlungen der Naturforsch. Gesellsch. zu Halle, Bd. 15.

[3]) Auf diese wichtige Beziehung hatte schon früher Massieu (Journ. de Physique par d'Almeida, Bd. 6, S. 216) und Gibbs, Transact. of the Connecticut Acad. Bd. 3, S. 108 bis 248 und S. 343 bis 524 hingewiesen.

Neuerdings hat sich v. Helmholtz mit der Frage beschäftigt, bei welchen mechanischen und anderweiten Vorgängen Gleichungen bestehen, welche denen der mechanischen Wärmetheorie, insbesondere dem zweiten Hauptsatze, analog sind. Es kann sich dabei nur um eine hohe Analogie, nicht um eine vollkommene Congruenz handeln. Solche Systeme, in welchen eine oder mehrere in sich zurücklaufende Bewegungen vorkommen, welche also vollkommen umkehrbare Kreisprocesse zulassen, nennt er monocyklische, wenn die auftretenden Geschwindigkeiten immer nur von einem Parameter (bei den Wärmeerscheinungen von der absoluten Temperatur) abhängen.

Diesen monocyklischen Systemen kommt die wesentliche durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ausgedrückte Eigenthümlichkeit zu, dass gewisse in bestimmte Formen übergegangene Arbeitswerthe (z. B. bei Wärmekreisprocessen die Wärmemengen, welche die tiefste im Kreisprocesse vorkommende Temperatur angenommen haben) nur eine beschränkte Verwandlungsfähigkeit besitzen.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchung [1]) wird darauf hingewiesen, dass die physikalische Eigenthümlichkeit der Wärmebewegung darin liegt, dass einer (d. i. die absolute Temperatur) unter den möglichen integrirenden Nennern der Gleichung $dQ = 0$ gleichen Werth für zwei Körper haben muss, die sich im Wärmegleichgewicht befinden.

An dieser vorzugsweise historischen Betrachtungen gewidmeten Stelle können wir auf den Inhalt der wichtigen Abhandlungen selbst nicht näher eingehen und müssen uns damit begnügen anzudeuten, dass einerseits dadurch der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie von einem ganz allgemeinen Gesichtspunkte aus mit den Principien der Mechanik in Beziehung gebracht wird und andererseits die Grundlagen für eine viel weitere Gültigkeit einer dem zweiten Hauptsatze analogen Beziehung auch für andere Naturkräfte geschaffen worden ist.

[1]) Vergl. v. Helmholtz, Principien der Statik monocyklischer Systeme. Journ. f. reine und angewandte Mathematik 1884. Bd. 97, S. 111 bis 145 u. S. 317 bis 336

D. Die neuere Geschichte der Theorie der Gase.

1. Die Vorstellungen über die zwischen den Molekeln thätigen Kräfte.

Eine höchst bedeutsame Stellung in der heutigen theoretischen Physik nehmen die Versuche ein, die Wärmeerscheinungen lediglich durch die Bewegungen der Molekeln zu erklären.

Die Vorgeschichte dieser Theorie haben wir bereits früher (vergl. Bd. II, I, B. S. 12 bis 30) besprochen, ebenso den wesentlichen Inhalt der Untersuchungen, welche auf diesem Gebiete von Clausius, Maxwell[1]), Boltzmann und O. E. Meyer angestellt worden sind, in den sich anschliessenden Paragraphen mitgetheilt. Es erübrigt noch, den historischen Zusammenhang der Untersuchungen bis auf die neueste Zeit fortzuführen.

Die Begründer der modernen kinetischen Gastheorie, insbesondere Clausius, fassten die Gasmoleciile als feste, unendlich wenig deformirbare, elastische Kugeln auf, welche sich mit grosser Geschwindigkeit im Raume gleichförmig in geradlinigen Bahnen bewegen und ausserordentlich häufig unter einander und mit den Gefässwandungen zusammenstossen und

[1]) James Clerk Maxwell wurde 1831 in Edinburgh geboren. Seine Studien absolvirte er auf der Hochschule seiner Vaterstadt und in Cambridge. Schon im Jahre 1856, nach Publication seiner ersten Untersuchungen über die Faraday'schen Kraftlinien, wurde er zum Professor der Physik am Marishal-College in Aberdeen ernannt. Hier arbeitete er seine Theorie der Zusammensetzung der Farben aus, welche er im Jahre 1860 veröffentlichte. Den Lehrstuhl von Aberdeen vertauschte er 1860 mit dem der Physik und Astronomie am Kings-College in London. Von 1865 an lebte er längere Zeit als Privatmann vollständig seinen Studien. Erst im Jahre 1871 nahm er die akademische Lehrthätigkeit und zwar als Professor der Physik in Cambridge wieder auf. Ausser seinen hervorragenden Leistungen auf dem Gebiete der kinetischen Atomistik sind hier vorzugsweise seine Verdienste um die Begründung der electromagnetischen Lichttheorie zu erwähnen. Auch bei der Aufstellung und Durchführung des absoluten Maasssystems ist er vielfach thätig gewesen. — Ausser den Elementarbüchern: „Theory of heat", London 1872 und „An elementary treatise on electricity", London 1881, hat er auch ein grösseres zusammenhängendes wissenschaftliches Werk veröffentlicht: „A treatise on electricity and magnetisme", 2 Bde., London 1877 und 1881 (deutsch von Dr. Weinstein, Berlin 1883). Maxwell starb am 5. November 1879 zu Cambridge.

nach dem Zusammenstosse wieder abprallen. — Maxwell[1]) behandelte auch den Fall, dass sich die Gasmolekeln wie Kraftcentren verhalten, welche sich umgekehrt proportional der fünften Potenz ihrer Entfernung abstossen.

Keine der Annahmen führt, nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung durchgerechnet, auf Resultate, welche mehr als eine ziemlich genäherte Uebereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten erkennen lassen.

Die früher von uns mitgetheilten Versuche von Thomson und Joule[2]) über die Arbeitsleistung bei der Ausdehnung von Gasen haben jedoch zur Genüge dargethan, dass die bei Ausdehnung eines Gases geleistete innere Arbeit zwar sehr klein, aber doch nicht Null ist, dass es somit nicht zulässig ist, von anziehenden Kräften, welche zwischen den Molekeln thätig sind, ganz zu abstrahiren.

Van der Waals[3]) hat seine Theorie der tropfbaren Flüssigkeiten wesentlich nur auf anziehende Kräfte gegründet, jedoch behält er noch immer die Annahme bei, dass die Molekeln einen festen elastischen Kern besitzen. Er fand jedoch die Distanz, in welcher die Anziehung am grössten ist, kleiner als den Durchmesser des Molecülkernes.

Boltzmann hat später einmal versucht, eine Gastheorie unter der Voraussetzung durchzuführen, dass nur anziehende Kräfte zwischen den sich auf dem grössten Theile ihrer Bahn gleichförmig und geradlinig bewegenden Molekeln thätig sind[4]). Er nahm dabei an, dass die Molekeln unausgedehnte Massenpunkte seien, und dass die Anziehungskraft erst dann in ausserordentlicher Stärke wirksam werde, wenn der Abstand der Molekeln eine gewisse Distanz δ unterschreitet, dagegen wieder zu wirken aufhöre, wenn die Distanz gleich oder kleiner als ein wenig kleinerer Abstand ε geworden ist. Es zeigte sich, dass dann die Gasmolekeln sich durchschnittlich genau so bewegen, als ob man elastische Molekeln angenommen hätte.

Auch der Fall, dass die Molekeln sich umgekehrt proportional der fünften Potenz ihres Abstandes anziehen, statt sich abstossen, wie dies Maxwell angenommen hatte, ist von Boltzmann[5]) untersucht worden, und es hat sich herausgestellt, dass die wesentlichen Grundlagen der Maxwell'schen kinetischen Gastheorie auch dann bestehen bleiben und nur die numerischen Werthe einiger Integrale sich etwas ändern. Freilich ist diese Annahme nicht durchführbar, ohne wiederum elastische

---

[1]) Maxwell, Phil. Mag., 4. Serie, Bd. 35, S. 129 und 185 (1869).

[2]) Vergl. Bd. 1, III, B. S. 256 u. s. f.

[3]) Van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Deutsch von Fr. Roth. Leipzig, Ambr. Barth, 1881.

[4]) Vergl. L. Boltzmann, Ueber die Möglichkeit der Begründung einer kinetischen Gastheorie auf anziehende Kräfte allein. Exner's Repertorium d. Physik, Bd. [illegible] S. 1 bis 7.

[5]) Boltzmann, Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolecülen. Wiener Ber., Bd. 66, Abth. 2, S. 275.

Molecüle vorauszusetzen, oder anzunehmen, dass die Wirkung plötzlich Null wird, wenn punktförmige Molekeln sich bis auf eine Minimaldistanz einander genähert haben.

Mit Recht hat Boltzmann darauf hingewiesen, dass die Annahme nur anziehender Kräfte zwischen den Molekeln den Vorzug hat, dass es möglich ist, die Erscheinungen der Dissociation von Verbindungen, sowie die Vorgänge des Verdampfens und Verflüssigens aus denselben Annahmen zu erklären, welche für die Vorgänge bei den Bewegungen und Zusammenstössen freier Molekeln ausreichen.

So lange Zusammenstösse von nur zwei Molekeln in Betracht gezogen werden, ist auch bei der Annahme nur anziehender Kräfte das dauernde Zusammenbleiben zweier Molekeln nach dem Zusammenstossen ausgeschlossen. Durch die Mitwirkung noch anderer Molekeln aber ist es möglich, dass zwei oder mehr Molekeln eine solche Verminderung ihrer kinetischen Energie erfahren, dass sie nach dem Zusammenstosse zusammenbleiben und sich als Ganzes weiter bewegen.

Boltzmann hat die Anzahl solcher Doppelmolekeln nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung bestimmt [1]) und findet ein Resultat, welches nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ vollkommen mit den empirisch ermittelten Gesetzen der Dissociation übereinstimmt. — Bei hoher Temperatur und grosser Verdünnung sind solche Doppelmolekeln selten, sie werden um so häufiger, je niedriger die Temperatur und je grösser die Dichte wird.

Ganz analog verhält es sich beim Condensationsprocesse, nur handelt es sich alsdann nicht um die Bildung von Doppelmolekeln, sondern um Aggregate, welche aus sehr vielen Molekeln gleicher Art bestehen. Auch für diesen Fall giebt die Wahrscheinlichkeitsrechnung Resultate, welche ganz befriedigend mit der Erfahrung übereinstimmen.

Uebrigens hatte früher auch schon van der Waals in seiner im Vorhergehenden erwähnten Schrift nur anziehende Kräfte zwischen den Molekeln angenommen und deren Grösse nach einer Methode berechnet, welche schon Laplace in seiner Theorie der Capillarität gegeben hat. Van der Waals hatte dabei angenommen, dass die zwischen den sich frei bewegenden Molekeln der Gase und Dämpfe bei den Zusammenstössen zur Wirkung kommenden Kräfte mit jenen identisch seien, auf welchen die Cohäsionserscheinungen derselben Substanzen im flüssigen Zustande beruhen.

---

[1]) L. Boltzmann, Ueber die Arbeit, welche bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann. Wiener Sitzungsber., Bd. 88, S. 861 (1883).

2. Die Begründung der kinetischen Gastheorie durch Clausius und Maxwell und die neueren Kinetiker.

Trotzdem die Vorstellung, dass das Wesen der Wärme in Molecularbewegungen zu suchen sei, und dass insbesondere die Gase aus getrennten, sich in der Hauptsache frei und geradlinig bewegenden Molekeln bestehe, sehr alt ist und wie bereits erwähnt, schon vor Krönig und Clausius durch Hermann, Daniel Bernoulli neuerdings durch Herapath, Joule und Krönig wiederholt durchgeführt worden war, kann man die moderne kinetische Moleculartheorie doch erst von der Arbeit von Clausius: „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen" datiren[1]. In dieser Abhandlung wird zuerst ein Näherungswerth für die mittlere Geschwindigkeiten der sich frei bewegenden Molekeln berechnet und das Verhältniss der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung zu der in einem Gase im Ganzen enthaltenen kinetischen Energie, d. h. zu der im Gase enthaltenen Wärme berechnet. Für die mittlere Moleculargeschwindigkeit in Metern wird die Formel:

$$u = 485 \sqrt{\frac{T}{273 . \varrho}}$$

aufgestellt, worin T die absolute Temperatur und ϱ das specifische Gewicht des Gases bezeichnet. Den Weg zu einer solchen Berechnung hatte übrigens vor Clausius schon Joule[2]) angedeutet. Für das Verhältniss der kinetischen Energien aber wird die Formel:

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right)$$

aufgestellt. Diese Gleichung enthält den wichtigen Satz: dass bei einem vollkommenen Gase die kinetische Energie K der fortschreitenden Bewegung in einem von der Temperatur unabhängigen Verhältnisse zur Gesammtenergie H und somit auch zur Energie der übrigen an und in den Molekeln denkbaren Bewegungen stehen müsse. Erst dann kann von einem stationären Zustande eines Gases gesprochen werden, wenn die Energiewerthe aller Bewegungen, die entstehen können, ein constantes, nur von der Beschaffenheit der Molekeln abhängiges Verhältniss besitzen.

Clausius hatte seine mittlere Geschwindigkeit u derart definirt, dass das Gas, wenn sich alle seine Molekeln mit dieser gleichen Geschwindigkeit bewegten, dieselbe Energie enthält und denselben Druck ausübt, wie bei der thatsächlich bestehenden ausserordentlichen Verschiedenheit der

---

1) Pogg. Ann. (Märzheft 1857), Bd. 100, S. 353.

2) Joule, Mem. of the Manch. lit. and phil. Soc. (1851), 2. Ser., Bd. 9, S. 107 und Phil. mag. 1857, 4. Ser., Bd. 14, S. 211.

wirklich vorhandenen Geschwindigkeiten. Für weitere Untersuchungen über das Wesen des gasförmigen Gaszustandes war es aber dringend erforderlich, das Gesetz der Häufigkeit zu kennen, nach welchem die verschiedenen Geschwindigkeiten vorkommen. Diese Aufgabe hat zuerst J. Cl. Maxwell[1]) gelöst. Er nahm dabei an, dass nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung die Abweichungen der wirklichen Geschwindigkeiten der Molekeln von der mittleren nach demselben Gesetze vertheilt sind, wie in der Methode der kleinsten Quadrate die zufälligen Beobachtungsfehler. Hierdurch wird die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Werthes der Geschwindigkeit und damit seine Häufigkeit ausreichend definirt, ausserdem aber wird dadurch bestimmt, wie oft ein und dasselbe Theilchen im Laufe der Zeit durch die erlittenen Stösse eine gewisse Geschwindigkeit erlangt.

Maxwell leitete dieses Gesetz zuerst unter der Annahme eines Satzes ab, der zwar, wie später O. E. Meyer[2]) gezeigt hat, richtig ist, aber selbst erst eines Beweises bedurfte. Auf diesen Uebelstand aufmerksam gemacht, hat Maxwell späterhin[3]) einen anderen Beweis gegeben. Auch dieser war jedoch nicht einwurfsfrei, denn es hatten sich nicht nur einige Fehler eingeschlichen, sondern Maxwell hatte auch angenommen, dass jede Gasmolekel nur ein materieller Punkt sei. Letztere Annahme ist aber im höchsten Grade unwahrscheinlich und höchstens für hochüberhitzte einatomige Gase ganz weniger Substanzen (Hg, Zn, Cd) zulässig. Boltzmann hat diese Beschränkung fallen lassen und, lediglich ausgehend von den unanfechtbaren Lehrsätzen der analytischen Mechanik, zuerst einen strengen, allgemeinen Beweis des Maxwell'schen Vertheilungsgesetzes der Geschwindigkeiten der Molekeln geliefert[4]).

Nach dem von Maxwell aufgestellten Gesetze ist die Anzahl der unter N überhaupt vorhandenen Molekeln, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt, gleich:

$$4 \cdot \sqrt{\frac{h^3}{\pi}} \cdot N \cdot e^{-h \cdot v^2} \cdot v^2 \cdot dv,$$

wobei h eine die Temperatur bestimmende Constante ist.

Eine besondere Eigenthümlichkeit dieses Gesetzes liegt darin, dass es unabhängig von den Voraussetzungen ist, welche man über die Vorgänge beim Zusammenstosse zweier Molekeln macht. Es gilt ebensowohl, wenn man annimmt, die Molekeln verhielten sich wie harte, elasti-

---

[1]) Maxwell, Illustrations of the dynamical theory of gases. Phil. Mag., 4. Ser., 1860, Bd. 20, S. 21.

[2]) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877, S. 36 u. S. 266.

[3]) Maxwell, On the dynamical theory of gases. Phil. Mag., 4. Ser., Bd. 35, S. 129 und S. 185. 1868.

[4]) Vergl. L. Boltzmann, Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten. 1868. Wien. Ber., Bd. 58, S. 517. Ueber das Gleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolecülen. 1871. Wien. Ber., Bd. 63, S. 397 und S. 679.

sche Kugeln, als auch wenn man zwischen denselben anziehende oder abstossende Kräfte wirkend annimmt.

Das Maxwell'sche Gesetz bedarf gewisser Abänderungen, wenn das Gas der Einwirkung äusserer Kräfte unterliegt, z. B. der Schwerkraft, magnetischen oder electrischen Anziehungen und Abstossungen. Diese Fälle hatte andeutungsweise schon Maxwell[1]) selbst, später aber eingehender Boltzmann[2]) und Loschmidt[3]) einer Discussion unterzogen.

Das Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten gilt übrigens, wie Maxwell und Boltzmann gezeigt haben, für Gasgemische ebensowohl wie für einfache Gase. Aus dem Maxwell'schen Gesetze folgt ohne weitere Hilfsannahmen die bekannte Avogadro'sche Regel: gleiche Volumina zweier verschiedener Gase enthalten, wenn sie gleiche Temperatur haben und unter gleichem Drucke stehen, gleichviel Molekeln.

3. Die Zustandsgleichung wirklicher Gase.

Die ursprüngliche einfache kinetische Theorie der Gase hatte vollständig davon abgesehen, dass mit Rücksicht auf die Thomson-Joule'schen Versuche und mit Rücksicht auf die bedeutenden Abweichungen, welche nach den Versuchen von Regnault, Cailletet, Natterer und Anderen die Dämpfe von dem Verhalten vollkommener Gase zeigen, je mehr sie sich ihrem Condensationspunkte nähern oder auch nur zusammengepresst werden, es nothwendig sei, auch die Existenz dieser Kräfte und die Grösse der Molekeln selbst mit in Rechnung zu ziehen. — Besonders dringend aber wurde diese Forderung, als es durch die Versuche Cailletet's, Pictet's, v. Wroblewski's gelungen war, auch die früher für permanent gehaltenen Gase zu Flüssigkeiten zu verdichten und als die schönen Versuche von Andrews es unzweifelhaft gemacht hatten, dass der Flüssigkeits- und Gaszustand continuirlich mit einander zusammenhängen.

Alle diese Thatsachen wiesen auf die Aufgabe hin, nicht mehr, wie bisher, jeden Aggregatzustand für sich durch besondere Zustandsgleichungen, sondern das ganze Gebiet durch eine einheitliche Gleichung zur Darstellung zu bringen.

Einen ersten Versuch in dieser Richtung hat Recknagel[4]) gemacht

---

1) Maxwell, Report of the 43th meeting of the Brit. Assoc. at Bradford 1873 S. 29.

2) Boltzmann, Wien. Ber. 1875, Bd. 72, 2. Abth. S. 427.

3) J. Loschmidt, Ueber den Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft. Wien. Ber., 2. Abth. 1876, Bd. 73, S. 128 und S. 366.

4) Recknagel, Das physikalische Verhalten der Kohlensäure. Pogg. Ann. 1872, Ergänzgsbd. 5, S. 563 und Bd. 145, S. 469. Schon früher hatten Rankine (Phil.

Er berücksichtigte die gegenseitigen anziehenden Wirkungen der Molekeln, durch welche die geradlinigen Bahnen mannigfache Krümmungen erfahren müssen, dadurch, dass er bei Berechnung des Gasdruckes aus den Molecularstössen eine zeitliche Verzögerung der geradlinigen Bewegungen beim Zusammenstosse annahm. Dadurch wird die Anzahl der in gleicher Zeit auf die Wand erfolgenden Stösse verringert. Dieser Abzug wächst direct proportional der Dichte, und dadurch kommt Recknagel an Stelle des Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetzes auf die Form:

$$p \, . \, v = R \, . \, T \, . \left(1 - \frac{B_t}{v}\right),$$

worin B_t eine Temperaturfunction bedeutet. — Für Kohlensäure zeigt diese Formel sehr gute Uebereinstimmung mit den Regnault'schen Versuchen.

Neuerdings hat van der Waals[1]) diese Betrachtungsweise von einem allgemeineren Gesichtspunkte aus wieder aufgenommen. Er berücksichtigt nicht nur die zwischen den Molekeln thätigen Anziehungskräfte, sondern er nimmt auch, wie vor ihm schon Clausius, Rücksicht darauf, dass die Molekeln nicht ausdehnungslose Punkte sind, sondern einen bestimmten Theil des Raumes wirklich mit ihren Massen erfüllen.

Die Abänderungen, welche in Folge dessen van der Waals an dem bisher als für vollkommene Gase gültig betrachteten Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze anbringt, lassen sich in folgender Weise physikalisch deuten[2]).

Clausius hatte für den Druck einer Gasmasse, welche in der Raumeinheit N Molekeln enthält, deren jede die Masse m besitzt, die Formel aufgestellt:

$$p = \frac{1}{3} N \, . \, m \, . \, u^2,$$

worin u der aus der kinetischen Energie der Wärmebewegung berechnete Mittelwerth der Geschwindigkeit der Molekeln ist. — Nennt man n die Anzahl der im Volumen v vorhandenen Molekeln, so kann man vorstehender Gleichung auch die Gestalt geben:

$$\frac{1}{2} n \, . \, m \, . \, u^2 = \frac{3}{2} \cdot p \, . \, v.$$

In dieser Gleichung steht linker Hand die kinetische Energie der Bewegung der Molekeln, und die Formel sagt, dass diese ihr Aequivalent

Transact. 1854, S. 336) und nach ihm Thomson und Joule (Phil. Trans. 1862, S. 579) die ähnliche Form:

$$p \, . \, v = R \, . \, T - \frac{a}{T \, . \, v}$$

verwendet.

[1]) Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Deutsch von Roth. Leipzig, Barth 1881.

[2]) Wir folgen hier, wie auch schon mehrfach im Vorhergehenden, der lichtvollen Darstellung O. E. Meyer's, Kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877, S. 67.

in der Arbeitsgrösse $p \,.\, v$ hat. Nun ist aber in Wirklichkeit nicht der Druck p allein, sondern ausserdem ein von Molecularwirkungen herrührender Druck K wirksam. Es muss deshalb p um diese Grösse K vermehrt werden. Da aber ausserdem die Bewegung der Molekeln nur in den von ihnen selbst nicht erfüllten Raum möglich ist, so hängt die Zahl der Molecularstösse nur von dem wirklich zwischen den Molekeln befindlichen freien Raume ab. Es ist somit statt v die Grösse $v - b$ zu setzen. Hierbei braucht übrigens b nicht die Summe der Molecularvolumina selbst zu sein, sondern es ist die Summe der Wirkungssphären[1]) sämmtlicher Molekeln, daher wahrscheinlich keine Constante, sondern eine mit zunehmender Temperatur, also wachsender Geschwindigkeit, abnehmende Grösse. Die Formel von van der Waals nimmt hiernach die Gestalt an:

$$\frac{1}{2} n \,.\, m \,.\, u^2 = \frac{3}{2} \cdot (p + K) \,.\, (v - b).$$

Die Grösse K, der von den Molecularkräften herrührende Druck, entsteht aus der Wechselwirkung der anziehenden und der angezogenen Theilchen, ist also dem Quadrate der Anzahl der den Raum v erfüllenden Molekeln oder dem Quadrate der Dichte direct, somit der zweiten Potenz des Volumens v umgekehrt proportional. Hiernach kann man:

$$K = \frac{a}{v^2}$$

setzen und erhält alsdann, wenn man andererseits für $^1/_2 \,.\, n \,.\, m \,.\, u^2$ wiederum den Werth $R \,.\, (1 + \alpha \,.\, t)$ einführt, die Gleichung, welche van der Waals für wirkliche Gase und Flüssigkeiten an Stelle des für vollkommene Gase gültigen Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetzes setzt, und welche lautet:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = R \,.\, (1 + \alpha \,.\, t).$$

Da in dieser Formel vier Grössen enthalten sind, nämlich R, α, a, b, welche aus Versuchsresultaten bestimmt werden müssen, so zeigte diese Formel selbstverständlich eine viel grössere Uebereinstimmung mit der Erfahrung als das für ideale Gase gültige Gesetz.

Auf dem hier besprochenen Wege ist neuerdings Clausius noch etwas weiter gegangen, indem er darauf hinweist, dass die Annahmen, welche der van der Waals'schen Formel zu Grunde liegen, nicht unanfechtbar sind. Er macht aufmerksam, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die anziehende Wirkung der Molecüle bei wachsender Temperatur abnehmen muss und giebt nicht zu, dass auch für die kleinsten Volumina die Anziehung dem Quadrate der Dichte proportional sei.

---

[1]) Unter Wirkungssphäre eines Molecüles (vergl. Bd. 2, I, C, 6., S. 46) versteht man eine um den Schwerpunkt der Molekel construirte Kugelfläche, bis zu welcher sich der Schwerpunkt einer anderen Molekel nähern kann, ohne dass ein Abprallen stattfindet.

Gestützt auf diese Bemerkungen hat Clausius[1]) ein noch complicirteres Gesetz vermuthet, welches sowohl die Flüssigkeiten, als die Gase umfasst, und diesem die folgende Gestalt gegeben:

$$\frac{p}{R.T} = \frac{1}{v-\alpha} - \frac{27}{8} \cdot \frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{\alpha+\beta}{(v+\beta)^2}.$$

Hierin haben p, v, T und R die gewöhnlichen Bedeutungen, wie im Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze, α und β sind Constante, und ϑ ist eine Temperaturfunction, welche für $T = 0$ den Werth Null und bei der kritischen Temperatur der Substanz den Werth 1 annimmt. Im weiteren Verlaufe hat Clausius auch die Form dieser Temperaturfunction ermittelt und gelangt dadurch, unter Einführung dreier neuer Constanten A, B und n, zu der Form:

$$\frac{p}{R.T} = \frac{1}{v-\alpha} - \frac{A.T^{-n} - B}{(v+\beta)^2}.$$

Für Aether und Wasser hat Clausius die Werthe der Constanten ermittelt und zwar:

	A	B	n	R	α	β
Aether:	15,607	0,0044968	1,19233	11,4318	0,0010876	0,0006476
Wasser:	45,17	0,00737	1,24	47,05	0,000754	0,001815.

Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den aus der Formel berechneten Werthen ist für Aether zwischen — 20° und + 190° und für Wasser zwischen 0° und + 220° eine vortreffliche. Die kritische Temperatur des Wassers würde hiernach bei 332,3° C. liegen und der entsprechende Druck 134 Atmosphären betragen.

4. Gasreibung, Diffusion und Wärmeleitung der Gase.

Gegen die kinetische Gastheorie wurden alsbald von Hoppe, Jochmann, Puschl und Anderen Einwendungen erhoben, welche auf einer falschen Auffassung der Grundlagen der Theorie beruhten. Wegen der hohen Moleculargeschwindigkeiten, meinten jene, müssten locale Temperaturunterschiede sich fast momentan ausbreiten. Buys-Ballot aber sprach die Ansicht aus, dass aus demselben Grunde ungleichartige Gase mit ausserordentlicher Geschwindigkeit sich durch Diffusion durchdringen und mengen müssten.

Diese Einwendungen bestimmten Clausius in seiner bahnbrechenden Abhandlung: „Ueber die mittlere Länge der von den Molecülen

[1]) Clausius, Ueber die theoretische Bestimmung des Dampfdruckes und der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit. Wiedem. Ann. 1881, Bd. 14, S. 279 und S. 692. Vergl. auch: Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Vol. und Temp. Wied. Ann. 1879, Bd. 9, S. 337.

durchlaufenen Wege" [1]) darzuthun, dass der von einer Molekel durchschnittlich zwischen zwei auf einander folgenden Zusammenstössen durchlaufene Weg ganz ausserordentlich klein sei. — Er ging hierbei aus von der vereinfachenden Annahme, dass die Molecüle sich zwar alle nach verschiedenen Richtungen, aber mit der bereits oben erwähnten gleichen Durchschnittsgeschwindigkeit u bewegten.

Von dem Maxwell'schen Gesetze für die Vertheilung der Geschwindigkeiten unter den Molekeln ausgehend, hat alsdann zuerst O. E. Meyer [2]) von der Clausius'schen nur in den Constanten etwas abweichende Formeln für die mittlere freie Weglänge abgeleitet.

Im Jahre 1860 hat alsdann Maxwell [3]) die Gesetze der inneren Reibung aus der kinetischen Gastheorie hergeleitet und wurde dabei auf das überraschende Resultat geführt, dass diese innere Reibung von der Dichte des Gases unabhängig sei. Dieses Ergebniss ist alsdann durch experimentelle Untersuchungen von O. E. Meyer [4]) und von Maxwell [5]) selbst in ziemlich weiten Grenzen bestätigt worden.

Die kinetische Gastheorie hatte jedoch zu dem Ergebnisse geführt, dass der Reibungscoefficient der $^1/_2$ten Potenz der absoluten Temperatur proportional sei, während die Versuche von Puluj, Kundt und Warburg, v. Obermayer und Anderen [6]) eine complicirtere und von Substanz zu Substanz verschiedene Abhängigkeit ergeben. Maxwell [7]) wurde dadurch veranlasst, die einfache Grundlage seiner Theorie aufzugeben und jene schon oben von uns erwähnte Annahme zu machen, dass die Gasmolekeln sich umgekehrt proportional den fünften Potenzen ihrer Abstände abstiessen. Diese Annahme hat jedoch vielseitig Bedenken erregt, da sie nicht nur das ganze Fundament der Gastheorie verschiebt, sondern auch den Joule-Thomson'schen Erfahrungsresultaten direct widerspricht.

Bereits in seiner ersten Abhandlung vom Jahre 1860 hatte Maxwell auch die Diffusionserscheinungen der Gase benutzt, um numerische Werthe für die mittleren Weglängen der Molekeln zu berechnen. Es hatten sich aber bei der Behandlung dieser Erscheinungen Fehler eingeschlichen. Auch auf Grund seiner veränderten Annahmen über das Wirkungsgesetz der Molekeln hat er neue Formeln für die Diffusion hergeleitet. Späterhin hat Stefan [8]) die Werthe der Diffusionscoefficienten unmittelbar aus den Reibungsconstanten numerisch berechnet und Zahlen

---

[1]) Pogg. Ann. 1858, Bd. 105, S. 239. Abhandlungen über Mechan. Wärmetheorie, 1. Aufl., 2. Abthl. 1867, S. 260.

[2]) O. E. Meyer, De gasorum theoria. Breslau 1866.

[3]) Maxwell, Illustrations of the dynamical theory of gases. Phil. Mag. 1860, Bd. 19, S. 19; Bd. 20, S. 21.

[4]) Pogg. Ann. 1865, Bd. 125, S. 177 und 583.

[5]) Phil. Transact., Bd. 156 (1866), S. 249.

[6]) Vergleiche Bd. 2, I, D, 8., S. 119 u. s. f.

[7]) Phil. Mag. 4. Serie, Bd. 35, S. 129 und 185 (1869).

[8]) Wien. Ber. 1872, Bd. 65, Abthl. 2, S. 323.

gefunden, welche trefflich mit den Versuchsresultaten Loschmidt's[1]) übereinstimmten.

Boltzmann[2]) hat alsdann gezeigt, dass das Maxwell'sche Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeit abgeändert werden muss, wenn man annimmt, dass sich die Molekeln umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung abstossen, was Maxwell übersehen hatte, und daraus eine neue Theorie der Diffusion hergeleitet.

Die Wärmeleitung der Gase, welche ebenso wie die Diffusion einige Zeit hindurch missverständlich als ein Einwurf gegen die kinetische Gastheorie betrachtet wurde, ist zuerst von Maxwell in seiner oft erwähnten Abhandlung vom Jahre 1860 und unmittelbar darauf wesentlich vollständiger und genauer von Clausius[3]) einer eingehenden Behandlung unterworfen worden. Es ergab sich, dass auch die Wärmeleitungsfähigkeit eines Gases vom Drucke unabhängig sei und direct proportional der zweiten Wurzel aus der absoluten Temperatur wachsen müsse. Zahlreiche Versuche von Stefan, Plank, Winkelmann, Kundt und Warburg[4]) haben die Richtigkeit des auf die Abhängigkeit vom Drucke bezüglichen Theiles des Satzes erwiesen; hingegen für den Einfluss von der Temperatur dieselben Abweichungen ergeben, welche wir schon bezüglich der Reibungsconstanten erwähnten. Auch die neueren Untersuchungen von O. E. Meyer, welcher in seiner mehrerwähnten Schrift: „Kinetische Theorie der Gase“ die erste Maxwell'sche Theorie consequent durchgeführt hat, haben über diese Abweichung keine weitere Aufklärung gegeben.

5. Die Untersuchungen über die Eigenschaften der Molekeln.

Nachdem auf experimentellem Wege die numerischen Werthe der Constanten der Reibung, der Diffusion und der Wärmeleitung gefunden worden, war es auch möglich, Schlüsse auf die absoluten Dimensionen und Anzahl der Molekeln eines Gases zu ziehen. Den ersten Versuch in dieser Richtung hat Loschmidt[5]) gemacht. Diesem folgten Untersuchungen von Lothar Meyer[6]), von William Thomson[7]) und von

[1]) Vergl. Bd. 2, I, E, 2., S. 137.

[2]) Wien. Ber. 1872, Bd. 66, Abthl. 2, S. 325.

[3]) Clausius, Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper. Pogg. Ann. 1862, Bd. 115, S. 1 und Abhandlungen über Mechanische Wärmetheorie, 1. Aufl., 2. Abthl., S. 277 bis 326.

[4]) Vergleiche Bd. 2, I, F, 4., S. 161.

[5]) Loschmidt, Zur Grösse der Luftmolecüle. Wien. Ber. 1865, Bd. 52, Abthl. 2, S. 395.

[6]) Ann. der Physik und Chemie 1865, 5. Suppl.-Bd. S. 252.

[7]) Silliman Journ., On the size of atoms und On the size of molecules, Bd. 50, S. 38 und 258.

Maxwell[1]). Insbesondere aber hat sich O. E. Meyer in seinem wiederholt erwähnten Buche eingehend mit dieser Frage beschäftigt, zumal auch den Zusammenhang mit chemischen Begriffen erörtert. Es ergeben sich für die Grösse der Volumina der Molekeln ganz ausserordentlich kleine Werthe, ungefähr von der Ordnung $^1/_2$ Cubik-Milliontel-Millimeter.

Einen etwas anderen Weg hat van der Waals[2]) betreten. Er leitet aus der in seiner Formel vorkommenden Constante *b*, welche ein Maass für die Grösse des von den Molekeln selbst erfüllten Theiles des Raumes ist, das Volumen der Molekeln selbst her.

Auch O. E. Meyer hat denselben Weg eingeschlagen [3]), und beide finden für den Durchmesser der Gasmolekeln bei verschiedenen Substanzen zwar verschiedene Werthe, dieselben sind jedoch sämmtlich von der Ordnung 0,3 Milliontel-Millimeter. Die mittlere Entfernung zweier benachbarter Gasmolekeln und ihre Anzahl muss nach der Avogadro'schen Regel für alle Gase unter sonst gleichen Verhältnissen gleich gross sein, die mittlere Entfernung beträgt ungefähr 3 bis 4 Milliontel-Millimeter und die Anzahl, welche in einem Cubikcentimeter enthalten ist, nahezu 20 Trillionen.

Hiernach würden die Molekeln selbst ungefähr $^1/_{3000}$ des vom Gase eingenommenen Raumes ausfüllen. — Clausius hatte schon im Jahre 1858 in seiner berühmten Abhandlung: „Ueber die mittlere Weglänge der Molecüle" für den von der Wirkungssphäre eingenommenen Raum, als den achtfachen Betrag des eigentlichen Volumens der Molekeln, mit scharfem Blicke $^1/_{1000}$ gewählt. Rechnungen, welche Boltzmann[4]) angestellt hat, haben ergeben, dass die zwischen den Molekeln wirksam auftretenden Kräfte von ausserordentlicher Intensität sind, und dass beispielsweise zwei Wassermolekeln, welche beide ihre mittlere kinetische Energie besitzen und in centralem Stosse zusammentreffen, sich bis zu $^2/_3$ derjenigen Entfernung nähern, welche diese Molekeln im Mittel in flüssigem Wasser von 4° C. besitzen.

Um das flüssige Wasser so weit zusammenzudrücken, dass sich die Molekeln auf $^2/_3$ ihres Abstandes näherten, würde ein Druck von 20000 Atmosphären erforderlich sein.

Der überraschenden Thatsache, dass die untheilbaren, physikalisch einfachen Atome so mannigfache, je nach der Substanz von einander abweichende Eigenschaften besitzen und doch immerhin durchaus nicht undenkbar klein sind, hat zuerst Rankine[5]) und später William

---

1) Phil. mag. 1873, 4. Ser., Bd. 46, S. 453.

2) Van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1871, S. 108.

3) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. 1877, S. 230.

4) Ueber das Wirkungsgesetz der Molecularkräfte. Wiener Ber. 1872, Bd. 66, 2. Abthl., S. 213.

5) Rankine, On the hypothesis of molecular vortices. Phil. Mag. 4. Serie, Bd. 10, S. 354 und S. 411.

Thomson[1]) durch die Annahme Rechnung zu tragen gesucht, die Atome seien Wirbelfäden.

Diese Annahme hat den Vortheil, dass sie manche philosophische Bedenken beseitigt, welche mit Recht gegen eine atomistische Vorstellung von der Beschaffenheit der Materie erhoben werden können, und dass sie ebenso gut mit einer continuirlichen Raumerfüllung durch die Materie, als mit den atomistischen Anschauungen vereinigt werden kann. Bekanntlich hatten übrigens schon Descartes und Daniel Bernoulli ähnlichen Vorstellungen gehuldigt.

W. Thomson knüpft seine Theorie an gewisse Lehrsätze, auf welche v. Helmholtz[2]) gelegentlich seiner hydrodynamischen Untersuchung über die Wirbelbewegungen in ohne Reibung sich bewegenden Flüssigkeiten geführt worden war. Unter Wirbellinien sind dort in sich zurücklaufende krumme Linien verstanden, welche stets auf der Rotationsrichtung des Wirbels senkrecht sind, und v. Helmholtz zeigte, dass unter gewissen, nicht unwahrscheinlichen Voraussetzungen diese Wirbellinien stets aus denselben Flüssigkeitstheilchen zusammengesetzt bleiben. Da solche Wirbelfäden undurchdringlich, aber biegsam sind, und weil die zwischen ihnen liegende Masse, welche an der Wirbelbewegung nicht theilnimmt, die Uebertragung der Kraft bewirkt, die Wirbelatome auch scheinbare Fernewirkungen auszuüben im Stande sind, so besitzen dieselben allerdings jene wesentlichen Eigenschaften, welche man in der kinetischen Gastheorie den Molekeln beilegen muss. Ausserdem aber gestattet diese Vorstellung auch für die chemischen Eigenschaften der Molekeln und gewisse optische, electrische und magnetische Erscheinungen plausible Erklärungen aufzustellen[3]). Wir wollen aber nicht verschweigen, dass diese Thomson'sche Annahme zumal hinsichtlich der Erfahrungssätze über Wärmecapacität auf schwer zu beseitigende Schwierigkeiten führt.

---

1) W. Thomson, On vortex atoms. Phil. Mag. 4. Serie, Bd. 37, S. 15.

2) v. Helmholtz, Crelle's Journ. 1858, Bd. 55, Abhandlungen, Bd. 1, S. 101.

3) Wir verweisen für Weiteres auf W. Thomson's Schrift: Lectures on molecular dynamics. London 1885.

E. Geschichte der technischen Anwendungen der Thermodynamik.

1. Die ersten Anwendungen auf die Dampfmaschinentheorie.

Bereits am Anfange der wissenschaftlichen Begründung der mechanischen Wärmetheorie begegnen wir zahlreichen Versuchen, die Principien der neuen Disciplin auch für die Theorie der Wärmemaschinen nutzbar zu machen. Die erste Entdeckung des zweiten Hauptsatzes in noch unvollkommener Form durch Sadi Carnot wurde, wie bereits mitgetheilt dadurch herbeigeführt, dass dieser sich eingehend mit den Vorgängen beschäftigte, welche stattfinden, wenn mit Hülfe von Wärme Arbeit erzeugt wird.

Am frühesten scheint sich eingehend mit diesen Fragen Macquorne Rankine abgegeben zu haben, und ihm besonders ist die Anwendung des ersten Hauptsatzes auf die Lehre von den Dampf- und Heissluftmaschinen zu danken. Schon in der im Jahre 1850 erschienenen Abhandlung: On the mechanical action of heat, especially in gases and vapours [1]) findet sich im vierten Abschnitt eine, wenn auch noch unvollkommene Theorie der Dampfmaschine, welche unter der Annahme durchgeführt ist, dass sich der Wasserdampf durchaus, auch wenn er gesättigt ist, wie ein vollkommenes Gas verhalte.

Dieser folgte im Jahre 1854 eine wesentlich verbesserte, verallgemeinerte und eingehendere Behandlung desselben Gegenstandes unter dem Titel: On the geometrical representation of the expansive action of heat and the theory of thermodynamic engines [2]). In dieser Abhandlung ist besonders die graphische Darstellung der Kreisprocesse, welche in den verschiedenen Wärmemaschinen auftreten, bereits zu hoher Vollkommenheit entwickelt. Bei den Untersuchungen wird hier bereits von beiden Hauptsätzen Gebrauch gemacht; die Darstellung leidet jedoch an einer

---

[1]) Edinburgh Transactions, Bd. 20, S. 147 bis 190.

[2]) Philos. Transact., Bd. 144 (1854), S. 115 bis 175.

grossen Schwerfälligkeit, weil die thermodynamische Function, d. i. der reciproke Werth der absoluten Temperatur (vergl. Bd. II, S. 922), durch die meisten Rechnungen hindurch geschleppt wird, was die Durchsichtigkeit der Resultate sehr beeinträchtigt.

Die umfangreichste Behandlung des Gegenstandes hat jedoch Rankine in seinem grösseren Werke: „On steam engine and other prime movers" 1860 und in den späteren Auflagen dieses Buches gegeben, welche den Titel führen: „A manual of the steam engine."

Ausser den verschiedenen Dampfmaschinen sind daselbst auch die Theorien und Constructionen der Heissluftmaschinen eingehend besprochen.

Gewisse Partien dieses Rankine'schen Werkes sind nach dem Urtheile maassgebender Fachleute noch nicht durch neuere Darstellungen übertroffen.

Zur vollen Klarheit wurde die Frage durch die Clausius'sche Abhandlung (1856): „Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine" [1]) gebracht. Durch die Ergebnisse der thermodynamischen Untersuchungen wurden die Grundlagen der bis dahin gültigen Dampfmaschinentheorie, z. B. der früher allgemein als ausreichende Näherung angesehene Watt'sche Satz beseitigt, dass der Wasserdampf bei seiner Expansion in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle gesättigt bleibe. Auf diesem Satze aber und auf der Annahme, dass es zulässig sei, das Volumen der Gewichtseinheit gesättigten Dampfes unter der Annahme zu berechnen, dass das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz für Wasserdampf auch im Maximum seiner Dichte gelte, beruhte die alte Dampfmaschinentheorie, wie sie von Pambour und Poncelet entwickelt worden war. — Von Rankine und Clausius war aber unabhängig von einander der Nachweis geführt worden, dass, wenn sich gesättigter Wasserdampf in einer für Wärme undurchlässigen Hülle expandirt, derselbe eine theilweise Condensation erfährt. Clausius aber hatte ausserdem darauf hingewiesen, dass es unzulässig sei, die für vollkommene Gase gültigen Gesetze auch auf gesättigten Wasserdampf anzuwenden und zeigte, wie man auf anderem Wege, mit Hülfe der Formeln der mechanischen Wärmetheorie (vergl. Bd. I, V., B, S. 616, Gl. 30), das specifische Volumen des gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen berechnen könne. Endlich aber giebt Clausius noch den Satz, dass, wenn der Dampf aus dem Kessel in den Cylinder strömt, in Folge der Druckdifferenz ein Theil des vom gesättigten Dampfe mechanisch fortgerissenen Wassers verdampfen müsse oder dass, wenn trockener Dampf einströme, dieser während der Admission in überhitzten übergehe.

Das wichtigste Resultat aber, welches die neuere auf dem Boden der mechanischen Wärmetheorie ruhende Dampfmaschinentheorie von den

[1]) Pogg. Ann., Bd. 97, S. 441 und 513. Clausius, Abhandlungen über mechanische Wärmetheorie, 1. Aufl., S. 154 bis 233.

älteren Versuchen, eine Theorie der Wärmemaschinen aufzustellen, unterscheidet, ist der Nachweis, dass ein Theil der von den Feuergasen gelieferten Wärmemenge während des Kreisprocesses, den der Dampf durchläuft, nach dem ersten Hauptsatze verschwindet und in Arbeit umgesetzt wird, und dass eine andere Wärmemenge gleichzeitig nach dem zweiten Hauptsatze von höherer zu niedriger Temperatur übergehen muss.

Besonders in der Darstellung von Clausius tritt dieser principielle Unterschied der älteren und neueren Auffassung klar zu Tage.

2. Gustav Adolph Hirn[1]).

Unter Denjenigen, welche für die weitere Ausbildung und Durchführung der Dampfmaschinentheorie das Meiste gethan haben, müssen in erster Linie Hirn und Zeuner genannt werden. Der erstere von beiden hat an der Begründung und Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie von Anfang an den lebhaftesten Antheil genommen, so dass ihm für alle Zeit in der Geschichte dieser wissenschaftlichen Disciplin ein hervorragender Platz angewiesen werden muss.

Zum ersten Male begegnen wir dem Namen des noch heute unermüdlichen Forschers im Jahre 1855. Er veröffentlichte damals im Bulletin de la société industrielle de Mulhouse[2]) eine Abhandlung über die Vorzüge des Dampfmantels. Er glaubte die von Rankine und Clausius erwiesene theilweise Condensation gesättigten Dampfes während einer adiabatischen Expansion durch die Anwendung des Dampfmantels beseitigen zu können. Er wusste damals noch nicht, dass der wesentliche Vortheil des Dampfmantels darin besteht, dass er die Condensation des Admissionsdampfes an den Cylinderwandungen vermindert und ein fortwährendes Verdampfen der anfänglich an den Wandungen befindlichen Wassermengen begünstigt.

Im Jahre 1857 beschäftigte er sich besonders mit der Anwendung überhitzten Wasserdampfes in den Dampfmaschinen[3]) und stellte bereits eingehende Betrachtungen über die Grösse, Bedeutung und Verwendung der Wärmemengen an, welche den verschiedenen Theilen der Dampf-

[1]) Gustav Adolph Hirn wurde 1815 in Logelbach bei Colmar geboren und ist Mitbesitzer der daselbst befindlichen Spinnerei. Jetzt lebt derselbe in Colmar. Seine äusserst zahlreichen und werthvollen experimentellen Arbeiten haben ihm auch vielfach äussere Ehren eingetragen. Derselbe ist Mitglied der französischen Akademie und correspondirendes Mitglied der preussischen Akademie der Wissenschaften. Ausser den in der Geschichte der mechanischen Wärmetheorie zu nennenden Arbeiten hat sich Hirn noch besonders durch die in seinem Etablissement gemeinsam mit seinem Bruder Ferdinand ausgeführte grosse Kraftübertragung durch Drahtseil, wohl die erste ihrer Art, berühmt gemacht.

[2]) Sur l'utilité des envellopes à vapeurs. Nr. 133, S. 105.

[3]) G. A. Hirn, Mémoire sur la théorie de la vapeur sur-chauffée dans les machines à vapeur. Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse, Nr. 138 und 139.

maschine zugeführt werden. Er macht in dieser Abhandlung zuerst darauf aufmerksam, dass der Vorgang in den wirklichen Dampfmaschinen nicht unwesentlich von den Zustandsänderungen abweicht, welche man anfänglich den theoretischen Betrachtungen zu Grunde gelegt hatte. — Er sagt z. B.: „Die Wärmemenge, welche (während der Admission) sich in den Wänden (des Cylinders) angehäuft hat und jene, welche die Kolbenreibung hervorruft, werden theilweise dem sich expandirenden Dampfe überlassen. Daraus folgt, dass in keiner Maschine sich der Dampf expandiren kann, ohne Wärme zu empfangen, und dass deshalb die rein physikalischen Expansionsgesetze des gesättigten oder überhitzten Dampfes niemals auf die Berechnung der Expansionsarbeit in einer wirklichen Maschine unverändert angewendet werden können." Er fährt mit Rücksicht darauf später fort: „Die Cylinder unserer Maschinen müssen eben sowohl als Wärmereservoirs wie als Wärmequellen betrachtet werden." Gerade der in dieser letzten Bemerkung niedergelegte Gedanke ist später Veranlassung zu ernsten Auseinandersetzungen zwischen Hirn und seinen Schülern Hallauer und Leloutre einerseits und Zeuner andererseits geworden. Auf S. 84 dieser werthvollen Abhandlung finden sich auch zum ersten Male jene Formeln, welche über die Verwendung der vom Kesseldampfe mitgeführten Wärme in der Dampfmaschine quantitativ Auskunft geben. In diesen Formeln, welche die Grundlage der denkwürdigen, calorimetrischen Untersuchungen Hirn's über die Dampfmaschine geworden sind, fehlt in dieser Abhandlung vom Jahre 1857 noch das Glied, welches die in die äussere Arbeit L umgesetzte Wärmemenge L/J enthält. Das Verdienst, auf diesen Mangel hingewiesen und dadurch erst die Hirn'schen Formeln brauchbar gemacht zu haben, gebührt Grashof[1]).

Durch zahlreiche, zum Theil äusserst mühsame Versuche hat Hirn auf sehr verschiedenen Wegen das mechanische Aequivalent der Wärme bestimmt. Besonders werthvoll sind seine Versuche mit Dampfmaschinen, welche er in Logelbach bei Colmar anstellte[2]). Ausserdem aber hat er noch durch Versuche über die Wärmeentwickelung beim Zusammendrücken des Bleies durch den Energieverlust beim Stosse eines mit bekannter Geschwindigkeit auftreffenden schweren Klotzes, über die Wärmeentwickelung bei der Reibung verschiedener Flüssigkeiten und bei Ausströmung von Wasser durch enge Röhren, auf dem Wege der Rechnung aus dem specifischen Volumen überhitzter Dämpfe und aus Versuchen über die Ausdehnung von Gasen der Wahrheit ausserordentlich nahe kommende Werthe für das mechanische Aequivalent der Wärme ermittelt. Die meisten der hierher gehörigen Versuche hat er später zusammengefasst und 1858 in einer Schrift: Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur[3]) mitgetheilt.

---

[1]) Vgl. G. Schmidt, Techn. Blätter, 1880, Heft 2. — [2]) Eine Beschreibung dieser Versuche findet sich Bd. 1, II, B., 14, 15, 16, S. 200 u. s. f. — [3]) Colmar 1858.

Ein Theil der hier erwähnten Versuche, zumal die, bei welchen er den Werth des Wärmeäquivalentes aus der Menge der bei einer grossen Dampfmaschine in Arbeit umgesetzten Wärmemenge bestimmte, gehören zu den werthvollsten experimentellen Grundlagen der Thermodynamik und gewährleisten, dass der Name Hirn's immer neben denjenigen von Mayer und Joule genannt werden wird.

Die hervorragende Bedeutung Hirn's liegt überhaupt in der geistvollen Erfindung und scharfsinnigen Durchführung experimenteller Anordnungen und der gewissenhaften Durchführung der Beobachtungen; seine Untersuchungen über die überhitzten Dämpfe, die Bestimmungen der specifischen Wärmen der Flüssigkeiten [1]), Gase und Dämpfe [2]) sind vortreffliche Beweise dafür, während seine theoretischen Speculationen sich nicht selten ins Unbestimmte und Nebelhafte verloren haben [3]).

Die Ergebnisse der zahlreichen Beobachtungen und der theoretischen Speculationen, welche Hirn an seine Versuche anknüpfte, legte er in geschlossener Form in dem höchst werthvollen Werke nieder: Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur [4]), welches bereits drei Auflagen (1862, 1865, 1875) erlebt hat und bei jedem neuen Erscheinen an Inhalt und Umfang beträchtlich gewachsen ist. Ausser Hirn's sehr werthvollen Untersuchungen über den Betrag des mechanischen Aequivalentes der Wärme ist der hervorragendste Theil dieses Werkes der Abschnitt, welcher betitelt ist: Théorie pratique de la machine à vapeur. Mit Recht ist von G. Schmidt und Zeuner bemerkt worden, dass es richtiger sei, diesen Gegenstand mit dem Namen „Calorimetrische Untersuchungsmethode der Dampfmaschinen" zu bezeichnen. — Erst durch diese Methode, welche von den Schülern und Mitarbeitern Hirn's, G. Leloutre [5]) und O. Hallauer [6]), auf viele praktische Beispiele angewendet worden ist, hat man über die Wärmeverluste und dadurch über den Werth der einzelnen Systeme und die Stellen, an welchen die Dampfmaschine verbesserungsfähig ist, ein richtiges Urtheil gewonnen. Das wichtigste Ergebniss, auf welches diese Untersuchungen führten, war: „dass der Cylinder während der Ausströmung des Dampfes in den Condensator eine gewisse Wärmemenge abgiebt ohne irgend welchen Nutzen für die Arbeit, und dass dieser Wärmeverlust durchaus nicht als unbedeutend betrachtet werden darf, vielmehr manch-

---

1) Hirn, Ann. de chim. et de phys., 4. Ser., Bd. 10.

2) Hirn, Théorie mécanique de la chaleur, Bd. 1, S. 69.

3) Zumal der zweite Theil seiner Théorie mécanique de la chaleur, betitelt: Conséquences philosophiques et metaphysiques de la Thérmodynamique. Analyse élémentaire de l'Univers, Paris 1868, ist ein überraschendes Beispiel für diese bedenkliche Neigung Hirn's.

4) Paris, 2 Bde, Gauthier-Villars. Neuerdings unter dem Titel: Théorie mécanique de la chaleur, 2 Bde.

5) Leloutre, Recherches expérimentales et analytiques sur les machines à vapeur. Bullet. de la Soc. indust. du Nord de la France 1874.

6) Hallauer, Moteurs à vapeur, Mühlhausen 1879.

mal sogar der Wärmemenge, welche die Gesammtarbeit verbraucht, gleichkommt, oder diese noch übertrifft."

Zuerst hat Hirn 1857 auf den Einfluss der Cylinderwandungen und ausführlicher in einem Briefe an Leloutre im Jahre 1871 auf diesen wichtigen Wärmeverlust aufmerksam gemacht. Da sich im Beharrungszustande keine Wärme in den Cylinderwandungen ansammeln kann, so muss bei jedem Kolbenhub diese während der Admission aufgenommene Wärmemenge vom Cylinder wieder an den auspuffenden Dampf abgegeben werden; sie wird verwendet, um den grössten Theil der an den Cylinderwänden befindlichen Wassermenge in der Auspuffperiode zu verdampfen, gleichgültig ob der Auspuff in die freie Luft oder in den Condensator erfolgt. Deshalb nennt G. Schmidt diese Grösse die Auspuffwärme.

Die theoretischen Arbeiten Hirn's und Anderer über überhitzte Dämpfe sind jetzt als veraltet zu betrachten, weil die neueren Erfahrungen über den unmittelbaren Zusammenhang zwischen überhitzten und gesättigten Dämpfen einerseits und den Flüssigkeiten andererseits eine viel allgemeinere Behandlung der Aufgabe fordern. Gerade für Wasser, den für die Technik wichtigsten Stoff, hat bekanntlich (vergl. S. 955) Clausius eine Formel gegeben, welche allen Ansprüchen in befriedigender Weise genügt. Die von Hirn theils allein, theils mit Cazin[1]) gemeinsam ausgeführten Experimentaluntersuchungen über Zustandsänderungen überhitzter Dämpfe werden jedoch allezeit ihren hohen Werth behalten und waren bis vor Kurzem die einzigen Grundlagen, auf welche sich die theoretischen Betrachtungen stützen konnten.

Hirn war durch theoretische Speculationen dazu geführt worden vorauszusetzen, dass bei beliebigen Zustandsänderungen eines überhitzten Dampfes die Aenderung der inneren Energie (innere Arbeit) den Aenderungen des Productes $p.v$ proportional sei. Seine Versuche schienen diesen Satz zu bestätigen. Von diesem Gesetze, welches immer das Hirn'sche genannt wird, sind später Zeuner und auch Schmidt bei ihren Untersuchungen über die ungesättigten Dämpfe ausgegangen. Es ist jedoch neuerdings nachgewiesen worden, dass dieses Gesetz bei keinem Dampfe, auch nicht beim überhitzten Wasserdampfe, genau erfüllt ist, sondern nur eine ziemlich rohe, auch theoretisch nur schwer zu rechtfertigende Annäherung ist[2]). Für die Zustandsänderung überhitzter Dämpfe nach der adiabatischen Curve führten die Versuche von Hirn und Cazin auf die Formel:

$$T = C.p^m,$$

worin C und m Constante sind.

[1]) Hirn und Cazin, Mémoire sur la détente de la vapeur sur-chauffée. Ann. de chim. et de phys., 4. Serie, Bd. 10.

[2]) Weyrauch, Von den überhitzten Dämpfen, Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 1876, Bd. 20, S. 50 und Bd. 21, S. 271.

3. Der Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes nach Hirn und Anderen.

Die Besprechung der Hirn'schen Arbeiten führt uns naturgemäss dazu, die von ihm für das mechanische Wärmeäquivalent gefundenen Werthe mitzutheilen und mit den besten Bestimmungen anderer Forscher zu vergleichen. Nachstehende Tabelle giebt hierüber Auskunft; dieselbe enthält die wichtigsten Bestimmungen der Zahl J in chronologischer Aufeinanderfolge.

Name des Beobachters	Jahreszahl der Bestimmungen	Methode der Bestimmung	Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes (Breite von Berlin) in kgm
R. Mayer	1842	Aus der Wärmeentwickelung bei Compression der Luft theoret.	365
Colding	1843	Reibungsversuche	350
Joule	1843	Reibung von Wasser in engen Röhren .	424,6
Joule	1843	Erwärmung durch electromagnetische Inductionsströme	460
Joule	1843	Verminderung der in einem Stromkreise entwickelten Wärme, wenn Arbeit geleistet wird	499
Holtzmann	1845	Aus dem Verhältnisse $\frac{c_p}{c_v}$	374
Joule	1845	Luftcompression experim.	443,8
Joule	1845	Ausdehnung der Luft desgl.	437,8
Joule	1845	Reibung von Wasser in Calorimetern . .	488,3
Joule	1847	desgl.	429,0
Joule	1850	desgl.	423,9
Joule	1850	Reibung von Quecksilber in Calorimetern	424,7
Joule	1850	Reibung von Eisenplatten in Calorimetern	425,3
Hirn	1857	Calorimetrische Untersuchung der Dampfmaschine	413,0
Hirn	1857	Reibung von Metallplatten im Calorimeter	371,6
v. Quintus-Icilius	1857	Wärmeentwickelung durch den Strom in einem Leiter	399,7
Weber	1857	Wärmeentwickelung durch den Strom. Electrochem. Aequivalent des Wassers = 0,009379. Widerstand in absolutem Maasse	432,1
Favre und Silbermann	1857	Einwirkung von Zink auf Kupfersulfat .	432,1

Name des Beobachters	Jahreszahl der Bestimmungen	Methode der Bestimmung	Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes (Breite von Berlin) in kgm
Bosscha	1857	Electrom. Kraft d. Daniell'schen Kette .	419,5
Hirn	1858	Reibung von Metallen im Calorimeter .	400 bis 450
Hirn	1858	Reiben von Metall	425
Favre	1858	Verminderung d. Wärmeentwickelung in einem Leiter, wenn d. Strom Arbeit leistet	443
Joule und Bosscha	1859	Wärmeentwickelung u. electromotorische Kraft im Daniellelement	419,5
Hirn	1861	Calorimetrische Versuche mit d. Dampfmaschine	420 bis 432
Hirn	1861	Berechnet aus dem Volumen überhitzter Dämpfe	432
Hirn	1861	Reibung von Wasser in engen Röhren .	432
Hirn	1861	Reibung von Wasser in d. Reibungswage	432
Hirn	1861	Wärmeentwickelung im Blei beim Stosse	425
Edlund	1865	Dehnen und Zusammenpressung von Metallen	443,6 430,1 428,3
Joule	1867	Wärmeentwickelung in einem vom Strome durchflossenen Leiter	429,5
Violle	1870	Wärmeentwickelung durch Foucault'sche Ströme	435,2 434,9 435,8 437,4
Puluj	1876	Reibung von Metallen	426,6
Joule	1878	Reibung von Wasser in Calorimetern . .	423,9
H. F. Weber	1878	Wärmeentwickelung durch d. electr. Strom	428,1
	1880	Desgl. nach Correctionen von Rowland .	428,4
Rowland	1880	Berechnet aus d. Wärmeentwickelung bei Compression d. Luft unter Benutzung d. neuesten Zahlwerthe für $\frac{c_p}{c_v}$ und c_p	430,2
Rowland	1880	Reibungsversuche	426,9
Hann	1882	Temperaturabnahme mit d. Höhe bei Föhn	433

Unter Berücksichtigung des Gewichtes der einzelnen Bestimmungen, resp. nach Correctur der Joule'schen Werthe wegen Gebrauches einer zu grossen Zahl für die specifische Wärme des Kupfers giebt, bezogen auf die absolute Temperaturscala, Rowland[1]) nachstehende Tabelle:

[1]) H. A. Rowland, On the mechanical equivalent of heat, Cambridge (Amerika) 1880.

Temperatur	kgm i. d. Breite von Berlin	Absolute C.-G.-S.-Einheiten
5° C.	429,3	$4212 . 10^7$
10	428,0	$4200 . 10^7$
15	426,9	$4189 . 10^7$
20	425,9	$4179 . 10^7$
25	425,3	$4173 . 10^7$
30	425,1	$4171 . 10^7$

Correction für die Aenderung der Acceleration der Schwere mit der Breite, wenn J in Kilogrammmetern gegeben ist.

Breite	Additive Correction in kgm	Breite	Additive Correction in kgm
0°	+ 0,89	40°	+ 0,08
10°	+ 0,82	50°	— 0,41
20°	+ 0,63	60°	— 0,77
30°	+ 0,34	70°	— 1,06

Es geht daraus hervor, dass, wenn man, wozu man wohl berechtigt sein dürfte, den von Joule gegebenen Werthen ein etwas höheres Gewicht beilegt, als den von Rowland mitgetheilten Zahlen, nach wie vor in unseren Breiten:

$$J = 425 \text{ Kilogrammmeter oder } = 41700000000 \text{ Erg}$$

als der zur Zeit wahrscheinlichste Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes verwendet werden kann.

4. Gustav Zeuner[1]).

Wahrscheinlich würde die Technik längere Zeit gebraucht haben, ehe sie aus den Ergebnissen der mechanischen Wärmetheorie für die Praxis in umfänglicher Weise Nutzen gezogen hätte, wenn sich nicht Zeuner durch zahlreiche werthvolle Untersuchungen und Schriften das Verdienst erworben hätte, den Weg zu zeigen, auf welchem dies geschehen könne, und wenn es ihm nicht gelungen wäre, einfache Formeln aufzufinden, welche sich bei Lösung praktischer Aufgaben leicht verwenden lassen.

---

[1]) Gustav Zeuner ist am 30. November 1828 in Chemnitz geboren. Derselbe studirte vom Jahre 1848 bis 1851 an der Bergakademie in Freiberg. 1853 übernahm er nach mehrfachen Studienreisen die Redaction der neugegründeten Zeitschrift „Civilingenieur" und führte diese Redaction bis zum Jahre 1857 fort. Bei Errichtung des Züricher Polytechnicums wurde er als Professor der technischen Mechanik und theoretischen Maschinenlehre dorthin berufen; in den Jahren 1865 bis 1867 war er Director dieser Hochschule. Im Jahre 1871 folgte er einem Rufe als erster ständiger Director der Bergakademie Freiberg in Sachsen, an welcher bis dahin, trotz ihres 100jährigen Bestehens ein ständiges Directorat nicht bestanden hatte. Im Jahre 1873 wurde er zum Director des Dresdener Polytechnicums ernannt und legte, nachdem die Reorgani-

In seiner ersten unseren Gegenstand betreffenden Publication: „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie", deren erste Auflage im Jahre 1860 erschien, gab Zeuner zunächst eine etwas abweichende Herleitung des zweiten Hauptsatzes, welche darauf hinauskommt, dass er nachweist, wenn für irgend zwei Körper der zweite Hauptsatz nicht gültig sei, so würde es durch zwei mit diesen beiden Körpern in entgegengesetzter Folge durchgeführten Kreisprocessen möglich sein, Wärme aus dem kälteren in den wärmeren Körper zu übertragen, und dies widerspreche der Erfahrung. Gegen die Strenge dieser Schlussfolgerung wurden von Clausius nicht unberechtigte Einwendungen[1]) erhoben.

Der grösseren Anschaulichkeit wegen vergleicht Zeuner Wärme-

---

sation der Bergakademie 1875 vollzogen war, das bis dahin gleichzeitig mit verwaltete Directorat dieser Anstalt nieder, um sich vollständig den Aufgaben zuzuwenden, welche an der Dresdener Hochschule seiner unermüdlichen Thatkraft gestellt waren. Durch die Vorlesungen über theoretische Maschinenlehre, welche er am Züricher Polytechnicum zu halten hatte, und durch das Zusammenleben und -Wirken mit Clausius an derselben Hochschule war Zeuner sehr bald zum Studium der mechanischen Wärmetheorie und zur Mitarbeit auf dem neuen Gebiete angeregt worden.

Im Jahre 1860 erschienen die „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie"; eine vollständig umgearbeitete und speciell für technische Studien bestimmte zweite Auflage erschien 1866. Eine französische Uebersetzung dieses Werkes von Cazin und Arnthal wurde 1869 veröffentlicht, und 1877 machte sich ein neuer Abdruck der deutschen vollständig vergriffenen Ausgabe nöthig. Augenblicklich ist Zeuner mit einer abermaligen vollständigen Neubearbeitung seines berühmten Werkes beschäftigt. Eine weitere Anwendung der Principien der Thermodynamik machte er in dem Buche: Das Locomotivblasrohr (Zürich 1863), welches sich vorzugsweise mit den Erscheinungen beim Ausfluss von Gasen und Dämpfen beschäftigt.

Ausser zahlreichen Broschüren und Abhandlungen aus dem Gebiete der theoretischen Maschinenlehre und der mathematischen Statistik sind es vorzugsweise die nachstehend verzeichneten Abhandlungen, in welchen sich Zeuner's Antheil an der Ausbildung der mechanischen Wärmetheorie und deren Anwendung auf die Technik niedergelegt findet.

Beiträge zur Theorie der Dämpfe, Pogg. Ann. Bd. 20 (1860); Theorie des Giffard'schen Injectors, Civilingenieur, Bd. 6 (1860); Neue Tabelle für gesättigte Wasserdämpfe, Schweiz. polyt. Zeitschrift, Bd. 8 (1863); Verhalten verschiedener Dämpfe bei der Expansion und Compression, Vierteljahrsschrift der Naturf. Gesellschaft in Zürich (1863). Tabelle für gesättigte Aetherdämpfe, ebendas. (1863); Ausfluss von Dämpfen und hocherhitzten Flüssigkeiten, Civilingenieur, Bd. 10 (1864).

Theorie der überhitzten Wasserdämpfe, Zeitschrift d. Ver. Deutscher Ingenieure, Bd. 11 (1866); Ueber das Verhalten der überhitzten und gemischten Wasserdämpfe, Civilingenieur, Bd. 13 (1867); Neue Darstellung der Vorgänge beim Ausströmen der Gase und Dämpfe, Civilingenieur, Bd. 17 (1871).

Resultate experimenteller Untersuchungen über das Ausströmen der Luft bei starkem Ueberdruck, Civilingenieur, Bd. 20 (1874); Ueber die Wirkung des Drosselns und den Einfluss des schädlichen Raumes auf die bei Dampfmaschinen verbrauchte Dampfmenge, Civilingenieur, Bd. 21 (1875).

Calorimetrische Untersuchung der Dampfmaschine, Civilingenieur, Bd. 27 (1881) und Bd. 28 (1882); Zur Theorie der Kaltdampfmaschinen, Civilingenieur, Bd. 27 (1881).

Ueber die Wirkung des Verdrängers bei Heiss- und Kaltluftmaschinen, Civilingenieur, Bd. 29 (1883).

[1]) Clausius, Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, 1. Aufl., Bd. 1, S. 302; 2. Aufl., Bd. 1, S. 366.

mengen mit Gewichten, welche, wenn sie von einem höheren zu einem tieferen Niveau sinken, Arbeit zu leisten im Stande sind. Die verschiedenen Höhen entsprechen alsdann den verschiedenen Temperaturen. Wir haben uns mit dieser Analogie, welche sich schon bei Carnot findet, nie befreunden können, weil dadurch der wesentliche Gedanke verschleiert wird, dass ein Theil der Wärme verbraucht wird, wenn die Wärme Arbeit leistet. Das Gewicht hingegen bleibt, wenn es Arbeit leistend zum niederen Niveau herabsinkt, ungeändert.

In der im Jahre 1866 erschienenen zweiten Auflage des Werkes schlägt Zeuner für die Herleitung des zweiten Hauptsatzes einen anderen Weg ein. Er geht, indem er den Zustand des Körpers als durch Druck und Volumen definirt ansieht, von der Gleichung aus:

$$dQ = \frac{1}{J} \cdot (X \,.\, dp + Y \,.\, dv),$$

worin dQ die bei der unendlich kleinen Zustandsänderung aufgenommene Wärmemenge, X und Y Functionen von p und v sind. Hierauf dividirt er beide Seiten mit einer anderweiten, noch unbekannten Function S der Grössen v und p und wählt S derart, dass es der integrirende Divisor des rechts in der Klammer stehenden Ausdruckes ist, d. h. er bestimmt S so, dass die rechte Seite in ein vollständiges Differential verwandelt wird.

Für einen geschlossenen Kreisprocess wird alsdann:

$$\int \frac{dQ}{S} = 0.$$

Hierauf zeigt Zeuner, dass es ungemein wahrscheinlich sei, die Function S sei lediglich eine Temperaturfunction.

Gegen diese einfache Form der Ableitung des zweiten Hauptsatzes ist nicht mit Unrecht eingewendet worden [1]), dass der Nachweis fehle, S sei für alle Substanzen dieselbe Temperaturfunction und deshalb identisch mit der absoluten Temperatur.

Man muss jedoch dem Umstande Rechnung tragen, dass es Zeuner minder darauf ankommt, die grösste wissenschaftliche Strenge zu erreichen, als vielmehr darauf, eine möglichst einfache, leicht übersehbare Ableitung zu geben, welche immerhin die Richtigkeit des zu beweisenden Satzes plausibel macht. Auch hat die Methode, die Temperaturfunction als integrirenden Divisor zu definiren, welche schon vor Zeuner von Reech [2]) angewendet worden war, neuerdings wieder, so z. B. in den neuesten Arbeiten von Helmholtz für Erweiterungen des zweiten Hauptsatzes auf andere Processe als Wärmevorgänge, Anwendungen gefunden [3]).

[1]) Clausius, Mechanische Wärmetheorie. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1876, Bd. 1, S. 367.

[2]) Reech, Journ. de Liouville, 2. Ser., Bd. 1, S. 58.

[3]) Vergl. auch: J. J. Weyrauch, Das Princip von der Erhaltung der Energie seit R. Mayer, Leipzig, A. G. Teubner, 1885, S. 37.

Durch Einführung des inneren specifischen Arbeitsvermögens U gelangt Zeuner zu den Gleichungen:

$$Y = \frac{\partial U}{\partial v} + p \qquad X = \frac{\partial U}{\partial p}$$

und daraus zu:

$$\frac{\partial Y}{\partial p} - \frac{\partial X}{\partial v} = 1,$$

welche er die erste Hauptgleichung nennt, und wird, indem er S durch T ersetzt, auf die Formel:

$$T = Y \cdot \frac{\partial T}{\partial p} - X \cdot \frac{\partial T}{\partial v}$$

geführt, welcher er den Namen zweite Hauptgleichung giebt. Berücksichtigt man, dass:

$$X = J \cdot c_v \cdot \frac{\partial T}{\partial p} \qquad Y = J \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial v},$$

so kommt man auf die bekannten, früher von uns mitgetheilten, zuerst von Clausius abgeleiteten Gleichungen zurück.

Besondere Verdienste hat sich Zeuner dadurch erworben, dass er die zum Theil complicirten Gleichungen für das Verhalten der Dämpfe, auf welche die Versuche und die mechanische Wärmetheorie führten, durch einfache, für die praktische Rechnung bequemere Näherungsformeln ersetzt hat. Einzelne Probleme sind auf diese Weise überhaupt erst einer rechnerischen Behandlung zugänglich geworden.

Allgemein bedient man sich der von Zeuner für die gesättigten Dämpfe verschiedener Substanzen berechneten Tabellen[1]); dieselben enthalten alle jene Grössen, welche bei Lösung technischer Aufgaben häufig Verwendung finden.

Von hervorragender Bedeutung sind Zeuner's Untersuchungen über die Vorgänge beim Ausströmen von Gasen und Dämpfen, mit welchen sich derselbe sowohl experimentell als theoretisch vielfach beschäftigt hat.

Besondere Beachtung haben auch Zeuner's Untersuchungen über die Zustandsgleichung überhitzter Dämpfe gefunden. Dieselben stützen sich auf die von ihm als Hirn'sches Gesetz benannte Annahme, dass die Aenderung der inneren Energie bei diesen Dämpfen dem Producte $p \,.\, v$ proportional sei. Ausserdem macht er die Annahme, dass die specifische Wärme c_p bei constantem Drucke constant und der Ausdehnungscoefficient $\alpha_{p=Const}$ unabhängig von v sei[2]).

Diese Annahmen stimmen, wie Grashof[3]) gezeigt hat, mit dem durch die Versuche von Hirn und Cazin[4]) als näherungsweise richtig

1) Vergl. Zeuner, Grundzüge der mechan. Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 253 u. s. f.

2) Zeuner, Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure, Bd. 11, 1866 und Bd. 12, 1867.

3) Grashof, Theoret. Maschinenlehre. Leipzig, Voss, 1875, Bd. 1, S. 198 u. s. f.

4) Hirn und Cazin, Ann. de Chim. et de Phys., 4. Serie, Bd. 10.

erwiesenen Satze überein, dass bei Zustandsänderungen überhitzter Dämpfe nach der adiabatischen Curve die Gleichung:

$$T = Const\ p^{\frac{n-1}{n}}$$

gelte, wobei n nicht den Quotienten der specifischen Wärmen, sondern eine andere aus den Versuchen zu bestimmende Constante bedeutet.

Als Zustandsgleichung für die überhitzten Dämpfe ergiebt sich auf diese Weise [1]):

$$R . T = p . v + S . p^{\frac{n-1}{n}},$$

worin p, v und T die gewöhnliche Bedeutung haben,

$$R = \frac{n-1}{n} \cdot c_p \text{ und } S \text{ und } n$$

Constante sind.

In Wirklichkeit ist allerdings S nicht ganz constant. Wird der Druck p in Atmosphären ausgedrückt, so genügt es, wenn man:

$$n = \frac{3}{4},\ S = 0{,}186 \text{ und } R = 0{,}004924$$

setzt [2]).

Für die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 kg Wasser von 0^0 bei dem constanten Drucke p in überhitzten Wasserdampf von der absoluten Temperatur T überzuführen, wobei er das specifische Volumen v besitzt, hat Zeuner:

$$\lambda = 476{,}11 + 4 . J . p . v$$

gefunden.

Vom rein physikalischen Standpunkte aus haben diese Untersuchungen jetzt insofern geringere Bedeutung, als man aus den neueren umfänglicheren Untersuchungen von van der Waals, Clausius u. A. (vgl. S. 856 u. s. f.) erkennen kann, dass die zu Grunde gelegte Annahme von der Gültigkeit des Hirn'schen Gesetzes nicht richtig ist. Für die Lösung praktischer Aufgaben behalten jedoch die Zeuner'schen einfachen Näherungsformeln, welche innerhalb der den Techniker interessirenden Grenzen keine zu grossen Abweichungen von den experimentell gefundenen Zahlen zeigen, ihren vollen Werth.

Die calorimetrischen Untersuchungen der Dampfmaschine beurtheilt Zeuner nicht unwesentlich anders, als dies Hirn und seine Genossen thun. Zunächst hält er die Expansionscurve der Indicatordiagramme für

---

[1]) Zeuner, Civilingenieur, Bd. 13, 8. Heft.

[2]) Ueber die Zulässigkeit der Zeuner'schen Annahmen hat sich besonders J. J. Weyrauch in seiner Abhandlung: Neue Theorie der überhitzten Dämpfe, Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure, Bd. 20 und Bd. 21, abfällig ausgesprochen und darauf hingewiesen, dass diese Annahmen gelegentlich auf einander widersprechende Resultate führen. Zeuner hat wiederum ziemlich scharf im 21. Bande der Zeitschrift d. Vereins Deutscher Ingenieure entgegnet, was eine abermalige Erwiderung Weyrauch's auf S. 241 desselben Bandes veranlasst hat.

keine Gleichgewichtscurve, weil der Zutritt des Dampfes während der Admissionsperiode stürmische Bewegungen des Dampfes veranlasst, welche sich nicht sobald vollständig verlieren. Er glaubt daher, dass die Indicatordiagramme für den Vorderdruck in der Mitte des Kolbenlaufes bei calorimetrischen Untersuchungen der Dampfmaschine keine Verwendung finden können. Ferner ist Zeuner der Meinung, dass die Erscheinungen, welche Hirn und Genossen ausschliesslich der Einwirkung der in den Wandungen der Cylinder zurückbleibenden positiven oder negativen Wärmemengen zuschreiben (vergl. S. 963), auch dadurch erklärt werden könnten, dass man annimmt, es sei auf den Cylinderwandungen und im Cylinderraume eine nicht unbeträchtliche Wassermenge [1]) vorhanden.

Hirn und Hallauer [2]) haben in ihrer Erwiderung nicht gerade die Sache selbst, wohl aber die Grösse des Einflusses dieser Vorgänge entschieden bestritten. Jedenfalls ist durch die aus dieser Differenz sich ergebende Discussion die Einsicht in die Vorgänge, welche sich in der Dampfmaschine vollziehen, wesentlich gefördert worden.

Zuerst hat Zeuner in seiner Abhandlung: Ueber die Wirkung des Drosselns etc. [3]) auf die Unwirthschaftlichkeit dieses Verfahrens vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie aus, sowie auf die Bedeutung der im schädlichen Raume auftretenden Compressionen hingewiesen.

Ein ganz neues Untersuchungsgebiet hat Zeuner mit seiner Abhandlung über die Wirkung des Verdrängers bei Luftmaschinen [4]) eröffnet. Die Frage selbst hat aber wesentlich technisches Interesse, so dass wir hier auf eine nähere Erörterung der Natur des Problems verzichten müssen.

5. Grashof, G. Schmidt und Weyrauch.

In der Discussion zwischen Zeuner einerseits und den Elsässern andererseits hat sich Grashof [5]) das Verdienst erworben, mit voller Objectivität den wissenschaftlichen Werth der beiderseitig gegenüber gestellten Behauptungen, soweit dies irgend angänglich war, durch eine mathematische Behandlung der einzelnen Fragen klar zu stellen. Er zeigte, dass zwar die Energiemenge der wirbelnden Bewegung des in den Cylin-

[1]) Vergl. Zeuner, Civilingenieur, Bd. 1881, S. 385 und Bd. 1882, S. 353.

[2]) Hirn und Hallauer, Bulletin de la Société industr. de Mulhouse 1881, S. 313 und 360.

[3]) Zeuner, Civilingenieur 1875, Bd. 21.

[4]) Zeuner, Civilingenieur 1883, Bd. 29.

[5]) F. Grashof wurde in Düsseldorf geboren. Er besuchte bis 1843 das Gymnasium zu Düsseldorf und bis Ostern 1847 das Gewerbe-Institut in Berlin, arbeitete im Sommer desselben Jahres praktisch in einer Giesserei und diente im Jahre 1848 sein Freiwilligenjahr ab. Von 1849 bis 1851 war er als Volontair auf einem Hamburger Kauffahrteischiffe in Ostindien und Australien, besuchte von Ostern 1852 an das Gewerbe-Institut in Berlin als Lehramtscandidat und wurde schon 1854 nach abgelegter Staatsprüfung Lehrer der Mathematik und Mechanik an derselben Anstalt. Im Jahre

der einströmenden Dampfes ohne wesentlichen Fehler vernachlässigt werden könne, dass aber wegen der Unsicherheit, welche hinsichtlich des Wärmeaustausches zwischen Cylinderwandungen und Dampf in verschiedenen Stadien der Zustandsänderung des Dampfes besteht, die Indicatordiagramme nur mit grosser Vorsicht für die Beurtheilung der calorimetrisch verfolgbaren Vorgänge verwendet werden dürfen[1]. Gestützt auf die Untersuchungen von Forbes und Ångström hat Grashof[2]) neuerdings mit der ihm charakteristischen Feinheit der mathematischen Analyse die Wärmeleitung in den Cylinderwandungen einer näheren Untersuchung unterworfen, wonach man über den Betrag dieser periodischen Wärmezu- und Abfuhr sich ein ungefähres Bild zu machen im Stande ist.

Besondere Verdienste hatte sich Grashof ausserdem schon früher durch die Abfassung seiner „Resultate der mechanischen Wärmetheorie" erworben (1870), welche er als Anhang der von ihm besorgten Ausgabe von Redtenbacher's Resultate für den Maschinenbau hinzufügte. Neuerdings hat Grashof im ersten Bande seines vierbändigen Werkes: „Theoretische Maschinenlehre"[3]) auch die sämmtlichen Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie in der Maschinenlehre in mustergültiger Weise zusammengestellt. In diesem Werke findet sich auch jene Untersuchung, durch welche die gemeinsame Wurzel und der Zusammenhang der von Zeuner einerseits und von G. Schmidt andererseits herrührenden Behandlungen der Theorie der überhitzten Dämpfe nachgewiesen wird.

Obgleich viel weniger schöpferisch als Zeuner, hat doch zur Verbreitung der mechanischen Wärmetheorie in den Kreisen der Techniker auch G. Schmidt[4]) nicht wenig beigetragen. Er war, zumal was Besprechun-

---

1855 übernahm er die Leitung der Berliner Aichämter, wurde 1860 von der Universität Rostock zum Doctor philosophiae honoris causa ernannt und wurde 1863 der Nachfolger Redtenbacher's in der Professur für Maschinenbau am Karlsruher Polytechnicum, woselbst er noch heute sehr segensreich wirkt.

[1]) Vergl. Grashof, Calorimetrische Untersuchung der Dampfmaschinen. Zeitschr. d. Vereins Deutscher Ingenieure, Bd. 27, S. 161.

[2]) Grashof, Ueber die Wärmeleitung in den Cylinderwänden von Dampfmaschinen. Zeitschr. d. Vereins Deutscher Ingenieure, Bd. 28, S. 292.

[3]) Leipzig, Verlag von Voss, 1875 bis 1884.

[4]) Gustav Schmidt wurde am 16. September 1826 in Wien geboren, erhielt seine Schulbildung auf der Realschule seiner Vaterstadt, studirte hierauf an der Polytechnischen Schule in Wien und absolvirte dieselbe, als Vorzugsschüler, 1845. Schmidt besuchte in den Jahren 1848 und 1849 die Bergakademie in Leoben, erhielt schon 1849 die Stelle eines Assistenten daselbst und wurde 1853 wirklicher Kunstmeister in Joachimsthal. Von 1856 bis 1858 besuchte Schmidt (mit Urlaub) die Polytechnische Schule in Karlsruhe um Redtenbacher's berühmte neue Methode der Verhältnisszahlen im rationellen Maschinenbaue etc. gründlich kennen zu lernen und wurde bei seiner Rückkehr erst Docent an der Bergakademie zu Przibram und dann in Leoben. Im Jahre 1862 folgte er einem Rufe als Professor der Mechanik an die Polytechnische Schule in Riga, nahm aber schon 1864 die Stelle als Professor des Maschinenbaues am Polytechnicum in Prag an, in welcher Stellung er bis zu seinem Tode höchst verdienstlich wirkte. Er starb am 25. Januar 1883.

gen und Referate anbetrifft, von einer geradezu erstaunlichen Fruchtbarkeit. Durch diese unermüdliche Arbeit lenkte er die Aufmerksamkeit der Techniker immer aufs Neue wieder auf die Anwendungen, welche die Methoden und Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie in der Maschinenlehre finden können, und gab, indem er das für den Praktiker Wichtigste heraushob und mit eigenen treffenden, kritischen Bemerkungen begleitete, Anregung zu anderweiten Behandlungen der einzelnen Aufgaben.

Seine „Theorie der Dampfmaschinen“ und die Abhandlungen: „Die Gesetze und Kräfte der relativen Bewegung“, „Ueberblick der verschiedenen Turbinentheorien“ haben mit der von uns hier behandelten Disciplin minder zu thun. — Von Werth sind jedoch seine kritischen Bemerkungen und Beiträge über die calorimetrische Untersuchung der Dampfmaschine [1]). Von ihm rührt auch diese treffende Bezeichnung her, während Hirn und seine Genossen denselben Gegenstand mit dem Namen „Praktische Theorie der Dampfmaschine“ bezeichnen.

Vielseitige Beachtung hat jedoch die Abhandlung: „Ueber die innere Pressung und Energie überhitzter Dämpfe“ [2]) gefunden. Die Voraussetzungen, auf welchen die Schmidt'sche Untersuchung beruht, sind denjenigen sehr ähnlich, von welchen Zeuner ausgegangen ist, und bilden in gewissem Sinne das Gegenstück zu denselben. Auch Schmidt erkennt das Hirn'sche Gesetz für überhitzte Dämpfe als richtig an, dass die Aenderung der inneren Energie bei Zustandsänderungen dem Producte $p.v$ proportional sei.

Während aber Zeuner c_p als constant für alle Drucke und Temperaturen annimmt, setzt Schmidt c_v als constant voraus, und während Zeuner den Ausdehnungscoefficienten $\alpha_{p=Const}$ als vom Volumen v unabhängig betrachtet, nimmt Schmidt an, der Spannungscoefficient $\alpha_{v=Const}$ habe für alle Drucke denselben Werth. Auch Schmidt geht davon aus, dass die Gleichung der Zustandsänderung nach der adiabatischen Curve die schon von Rankine vermuthete allgemeine Form:

$$T = Const\, p^{\frac{k-1}{k}}$$

habe, wo k eine Constante bedeutet. Auf diese Weise gelangt Schmidt für die Zustandsgleichung überhitzter Dämpfe auf die Form:

$$p.v = B.T - \frac{C}{v^{k-1}},$$

worin B, C, k Constante sind.

Auch diese Schmidt'sche Formel ist für praktische Zwecke als Näherungsformel anwendbar; sie ist jedoch weniger genau als die

---

1) G. Schmidt, Dingl. Journ. Bd. 244, S. 1, S. 89 und S. 257; Bd. 246, S. 105. Technische Blätter, 1880, 2. Heft. Maschinenbauer, Bd. 17, Heft 7, S. 119.

2) G. Schmidt, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 2. Abthl., Bd. 86 (1882).

Zeuner'sche, und die gegen jene erhobenen Einwendungen gelten auch für diese [1]).

Anknüpfend an die beiden eben genannten Behandlungen des Problemes der überhitzten Dämpfe hat später Weyrauch eine auf weniger Annahmen begründete Theorie der überhitzten Dämpfe gegeben. Derselbe glaubt aus den Hirn'schen directen Wägungen des überhitzten Wasserdampfes den Erfahrungssatz ablesen zu dürfen: Das Product aus Pressung und Volumendifferenz des überhitzten und gesättigten Dampfes ist direct proportional der Ueberhitzung.

Diese Annahme führt für die überhitzten Dämpfe auf eine dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze sehr ähnliche Zustandsgleichung, welche lautet:

$$p \cdot (v - s) = R \cdot \tau,$$

worin s das dem Drucke p entsprechende specifische Volumen des reinen gesättigten Dampfes, τ die in Graden angegebene Ueberhitzung und R eine Constante $= 0{,}004924$ ist (vorausgesetzt, dass p in Atmosphären gegeben wird).

Diese Art der Behandlung des Problemes hat vor der von Zeuner und Schmidt gewählten den grossen Vorzug, dass sie von inneren Widersprüchen frei ist und jene beiden als specielle Fälle in sich schliesst, wenn man weitere, allerdings nicht ohne Bedenken zulässige Annahmen über die specifischen Wärmen c_p oder c_v hinzufügt. — Da die Weyrauch'sche Gleichung nur eine verfügbare Constante enthält, ist sie entschieden einfacher, als die von Zeuner und Schmidt gegebenen Gleichungen, sie schliesst sich aber in Folge dessen auch minder eng an die Versuchsergebnisse an, als es jene thun können, wenn man die Constanten passend wählt. Keine dieser Formeln stellt die wirkliche Zustandsgleichung der überhitzten Dämpfe dar, und erst die Untersuchungen von van der Waals und Clausius, welche sich auf die kinetische Moleculartheorie stützen, haben uns der wahren Form derselben näher gebracht, leider aber auch zu der Ueberzeugung geführt, dass diese Zustandsgleichung wahrscheinlich viel zu complicirt ist, um für die Lösung praktischer Aufgaben, wie sie die Technik stellt, unmittelbar ohne Vereinfachungen Anwendung finden zu können.

---

[1]) Vergl. Weyrauch, Neue Theorie der überhitzten Dämpfe, Zeitschrift d. Vereins Deutscher Ingenieure, Bd. 20 und 21.

ALPHABETISCHES

SACH- UND NAMEN-REGISTER

ZUM

ERSTEN UND ZWEITEN BANDE.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Druckfehlerverbesserungen.

Bd. I, Seite 70, Zeile 19 von oben muss es heissen Waterston statt Waterson.
Bd. I, Seite 165, Zeile 9 von unten muss es heissen $X + x$ statt $X + z$.
Bd. I, Seite 225, Zeile 7 von oben muss es heissen Fig. 22 statt Fig. 20.
Bd. I, Seite 268, Formel 29, muss es heissen $\frac{v_0}{v_1}$ statt $\frac{v_0}{v_0}$.
Bd. I, Seite 297, Zeile 7 von oben muss es heissen vollkommener statt vollkommenen.
Bd. I, Seite 305, Zeile 12 von oben muss es heissen Beschleunigung statt beschleunigende Kraft γ.
Bd. I, Seite 306, Zeile 3 von unten muss es heissen Gl. 3) statt Gl. 2).

Bd. I, Seite 350. Herr Prof. O. Chwolson in Petersburg, der die Güte hatte mich auf eine Reihe von Druckfehlern aufmerksam zu machen, war so liebenswürdig mir einen anderen Beweis für die letzte Gleichung auf S. 350

$$\frac{T_2}{T'} = \frac{T_3}{T_1}$$

mitzutheilen, der vor dem dort gegebenen den Vorzug hat, dass es bei demselben nicht nöthig ist, den zweiten Hauptsatz zu benutzen, dessen Verwendung an dieser Stelle in der That misslich ist. Dieser neue Beweis lautet:

Multiplicirt man die Gleichungen:

$$\frac{p_2}{p_3} = \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{\varkappa}$$

$$\frac{p_1}{p'} = \left(\frac{v'}{v_1}\right)^{\varkappa},$$

so ergiebt sich:

$$\frac{p_2 \cdot p_1}{p_3 \cdot p'} = \left(\frac{v_3 \cdot v'}{v_2 \cdot v_1}\right)^{\varkappa}.$$

Dividirt man ferner die Gleichungen:

$$\frac{p_2}{p'} = \left(\frac{v'}{v_2}\right)^{\frac{n}{m}}$$

und

$$\frac{p_3}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_3}\right)^{\frac{n}{m}},$$

so findet man:

$$\frac{p_2 \cdot p_1}{p_3 \cdot p'} = \left(\frac{v_3 \cdot v'}{v_2 \cdot v_1}\right)^{\frac{n}{m}}.$$

Da nun die linken Seiten der beiden gewonnenen Gleichungen übereinstimmen und $\varkappa$ nicht gleich $\frac{n}{m}$ sein kann (denn sonst würde BC mit CD zu-

sammenfallen), so ist das gleichzeitige Bestehen beider Gleichungen nur möglich, wenn:

$$\frac{v_3 \cdot v'}{v_2 \cdot v_1} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{p_2 \cdot p_1}{p_3 \cdot p'} = 1$$

ist.

Hieraus ergiebt sich durch Division der beiden letzten Gleichungen sofort:

$$\frac{(v_3 \cdot p_3) \cdot (v' \cdot p')}{(v_2 p_2) \cdot (v_1 p_1)} = \frac{T_3 \cdot T'}{T_2 \cdot T_1} = 1,$$

was zu beweisen war.

Damit ist dann gezeigt, dass unter allen in diese ganz allgemeine Classe fallenden Arten von Kreisprocessen der Carnot'sche den grössten Wirkungsgrad besitzt.

Bd. I, Seite 372 in Formel 3 muss es im Nenner heissen τ statt t.

Bd. I, Seite 376, Zeile 7 von oben muss es heissen v_0 statt v_1.

Bd. I, Seite 377, Zeile 5 von unten müssen die Worte gestrichen werden: welche gleich $c_v + d\Theta . \pi$ ist.

Bd. I, Seite 401, Zeile 4 von oben Gl. 12 muss es heissen $\frac{Q}{Q_1}$ statt $\frac{Q}{Q'}$.

Bd. I, Seite 414, Anmerkung, muss es heissen $\int \frac{dQ}{T}$ statt $\int \frac{Q}{T}$.

Bd. I, Seite 428, Gl. 4, muss es vor dem zweiten Summationszeichen $-$ statt $+$ heissen.

Bd. I, Seite 429, Zeile 5 von unten muss es Gl. 4 statt Gl. 7 heissen.

Bd. I, Seite 443, Formel 30) und 33) muss es rechter Hand lauten: $\delta h + 2h . \delta . lognat\, i$ statt $h + 2h . lognat\, i$.

Bd. I, Seite 515, Zeile 3 von oben muss es δP statt dP heissen.

Bd. I, Seite 515, Zeile 9 von unten muss es δP statt $\delta' P$ heissen.

Bd. I, Seite 554, Zeile 3 von oben muss es heissen: $b = -0{,}00093243$ statt $-0{,}00003243$, ein Fehler, der aus der benutzten Jochmann'schen Originalarbeit herrührt. Dadurch wird auch die Tabelle auf S. 555 verändert; und nach B. Weinstein, Ueber die Reduction der Angaben von Gasthermometern auf absolute Temperaturen, Berlin 1881, Seite 22 lautet die dritte Spalte: $t - (T - 273{,}89)$:

	Nach Jochmann		Nach Weinstein
	c_p nach Regnault	c_p nach E. Wiedemann	
0°	0	0	0
10°	— 0,015	— 0,018	— 0,020
20°	— 0,026	— 0,031	— 0,034
30°	— 0,034	— 0,040	— 0,045
40°	— 0,040	— 0,046	— 0,051
50°	— 0,041	— 0,047	— 0,053
60°	— 0,039	— 0,045	— 0,050
70°	— 0,033	— 0,039	— 0,043
80°	— 0,025	— 0,029	— 0,032
90°	— 0,013	— 0,016	— 0,018
100°	0	0	0

Bd. I, Seite 637, Zeile 9 von unten muss es heissen S. 636 statt S. 634.

Bd. I, Seite 641, Zeile 4 von oben muss es heissen die Gewichtseinheit des Gemisches statt das Gemisch.

Bd. I, Seite 686, Zeile 12 von oben fehlen nach: „so folgt“ die Worte: „aus Gl. 28) und 29), wenn man $x = const$ setzt“.

Bd. I, Seite 698, Zeile 9 von oben muss es 0,003902 statt 0,002902 heissen.

Bd. I, Seite 698, Zeile 10 von oben muss es 0,003959 statt 0,003059 heissen.

Bd. I, Seite 707, Gl. 13 muss es im Nenner des ersten Bruches in der Klammer $J . c_v . (\varkappa - 1)$ statt $c_v . (\varkappa - 1)$ heissen.

Bd. I, Seite 713, Zeile 5 von oben, muss es heissen:

$$\frac{c_p}{c_v} = \varkappa = \frac{1}{1-m} \text{ und } c_p - c_v = \frac{R}{J} \text{ statt } \frac{c_p}{c_v} = \varkappa = \frac{1}{1-m} = \frac{R}{J}.$$

Bd. I, Seite 713, Zeile 7 von oben muss J im Zähler statt im Nenner stehen.

Bd. I, Seite 718, Zeile 6 von unten muss es r_1 statt r heissen.

Bd. I, Seite 722, Zeile 11 von unten muss es 29,7 statt 25,7 heissen.

Bd. I, Seite 723, Zeile 11 von oben muss es Druckabnahme statt Druckzunahme heissen.

Bd. I, Seite 741, Zeile 4 von oben muss es T statt T_0 heissen.

Bd. I, Seite 753, Gl. 2) im ersten Gliede muss f statt p stehen.

Bd. I, Seite 759, Zeile 4 von oben muss es in beiden Integralen heissen $\left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T}\right)$.

Bd. I, Seite 765, Gl. 2)
Bd. I, Seite 766, Gl. 6) } muss unter dem Integrale p statt f stehen.
Bd. I, Seite 767, Gl. 7)

Bd. I, Seite 767, Gl. 9) muss f statt p und in Gl. 10) p statt f stehen und es vorher heissen:

$$s' \cdot \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} = R' \cdot \frac{T}{f} \cdot \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T}.$$

Bd. II, Seite 65, Zeile 11 von oben muss es $f(x)$ statt $f(x^2)$ heissen.

Bd. II, Seite 84, Zeile 8 von oben muss es im Exponenten — statt + heissen.

Bd. II, Seite 235, Zeile 14 von unten muss es heissen 14,6 statt 4,6.

Bd. II, Seite 236, Zeile 12 von oben muss es heissen: „Auf die den Kopp'schen ähnlichen Zahlenreihen“ etc.

Bd. II, Seite 238 auf Zeile 11 von unten muss es heissen H_2O statt H_2.

Bd. II, Seite 271, Zeile 5 von oben muss es heissen „erstere“ statt letztere.

Bd. II, Seite 291, Zeile 14 von oben muss es heissen 28380 statt 23380.

Bd. II, Seite 298, Zeile 11 v. oben muss es heissen $(Al_2Cl_6, Aq) = 153690$ und darunter $(Al_2, Cl_6, Aq) = 475560$ und $(Al_2, O_3, 3SO_3, Aq) = 451770$.

Bd. II, Seite 657 und 663 u. s. f. muss es überall Frölich statt Fröhlich heissen.

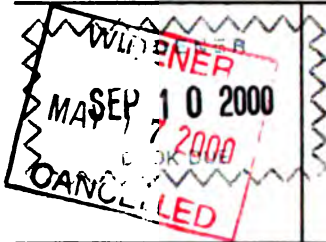
Bd. II, Seite 780, Anm. 1) muss es heissen Mendelejeff statt Mendeleeff.

Bd. II, Seite 783 muss es in Anmerkung 1) heissen 788 statt 785.

Bd. II, Seite 784, Zeile 14 von oben muss es —0,00990 statt —0,0990 heissen.

Bd. II, Seite 955, Zeile 10 von unten muss es heissen Bujs-Ballot statt Buys-Ballot.




WIDENER
SEP 10 2000
MAY 7 2000
CANCELLED